



**Universidade  
de Aveiro**  
Ano 2010

Departamento de Engenharia Cerâmica e do  
Vidro

**Patrick Manuel  
Fernandes De Sousa**

**Cerâmicos magnetoresistivos à base de manganês  
-  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$**





**Universidade  
de Aveiro**  
Ano 2010

Departamento de Engenharia Cerâmica e do  
Vidro

**Patrick Manuel  
Fernandes De Sousa**

**Cerâmicos magnetoresistivos à base de manganês  
-  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais, realizada sob a orientação da Prof. Doutora Ana Maria Oliveira Rocha Senos, Professora Associada do Departamento de Engenharia de Cerâmica e do Vidro da Universidade de Aveiro.

Trabalho de investigação científica desenvolvido durante o período de 01 de Novembro de 2010 a 01 de Julho de 2011, no âmbito de projecto da FCT *ref*<sup>a</sup> PTDC/CTM/099415/2008, *Multiferróicos e magnetoeléctricos para spintrónica: barreiras e interfaces*, que é liderado pela Faculdade de Ciências da Universidade do Porto e envolve vários grupos de investigação em diferentes instituições.



## **o júri**

Presidente

Prof. Doutor Joaquim Manuel Vieira  
Professor Catedrático do Departamento de Engenharia Cerâmica e do Vidro  
da Universidade de Aveiro

Vogais

Prof. Doutora Ana Maria Oliveira Rocha Senos  
Professora Associada do Departamento de Engenharia Cerâmica e do Vidro  
da Universidade de Aveiro

Prof. Doutora Maria Elisabete Jorge Vieira Da Costa  
Professora Auxiliar do Departamento de Engenharia Cerâmica e do Vidro da  
Universidade de Aveiro

Prof. Associado Pedro Manuel de Melo Bandeira Tavares  
Professor Associado do Departamento de Química da Universidade de Trás-  
os-Montes e Alto Douro



## **Agradecimentos**

Esta tese apresenta o trabalho desenvolvido por mim durante o meu último ano do 2º ciclo do curso de Engenharia de Materiais, na Universidade de Aveiro. Assim sendo gostaria de agradecer a todas as pessoas que estiveram envolvidas directa ou indirectamente neste trabalho.

Um especial agradecimento à Cristina Fernandes, pelo grande apoio e extrema boa vontade na realização deste projecto, cuja orientação me permitiu trabalhar com mais gosto e facilidade. Pelo apoio em laboratório, pela análise e tratamento de dados e pelas medidas de microscopia electrónica de varrimento, um muito obrigado.

Agradeço aos meus colegas de laboratório, Cristina Fernandes, Luís Vilhena e Joel Puga, por todo o apoio prestado, pelas trocas de ideias e pela amizade criada no laboratório.

À minha orientadora, Professora Doutora Ana Maria Oliveira Rocha Senos, pelos conhecimentos transmitidos e paciência demonstrada.

Ao Professor Doutor Joaquim Agostinho Moreira pelo apoio fornecido na Faculdade de Ciências da Universidade do Porto e pela incansável ajuda na análise dos resultados de espectroscopia Raman.

Ao Professor Vítor Amaral e ao Fábio Figueiras, que se mostraram disponível desde o início para ajudar na realização deste projecto.

Ao Narciso Alexandre Gouveia Soares do departamento de Física da Universidade pelo apoio prestado nas medidas de magnetoresistência.

A todos os trabalhadores do Departamento de Engenharia de Cerâmica e do Vidro da Universidade de Aveiro.

A toda a minha família que sem excepção que me apoiaram não só ao longo destes anos em que frequentei a Universidade mas ao longo de toda a minha vida.

A Gisela pelo incansável apoio nos tempos mais complicados.

Aos meus amigos pelo apoio ao longo de todos estes anos.

A todas estas pessoas o meu Muito Obrigado!





## Palavras-chave

Manganites de lantânio,  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ , multiferróico, spintrônica, ferromagnetismo, magnetoresistência, magnetização, sinterização, microestrutura.

## Resumo

Durante os últimos anos tem-se desenvolvido um interesse crescente em materiais capazes de apresentar várias ordens ferróicas, isto é, capazes de apresentar simultaneamente uma ordem ferro ou antiferroelétrica e também ferro ou antiferromagnética. Estes materiais têm aplicações potencialmente muito interessantes na recente electrónica de spin, denominada de spintrônica, em dispositivos (filtros de spin e junções de efeito de túnel) para memórias magnéticas não-voláteis (MRAMs, *do acrónimo em Inglês, Magnetoresistive Random Access Memory*).

As junções de efeito de túnel são constituídas por eléctrodos ferromagnéticos com comportamento metálico separados por uma barreira isoladora aplicada sob a forma de filmes finos em heteroestruturas epitaxiais. Por estes aspectos, uma investigação sistemática destes materiais quer como cerâmicos para posterior utilização como alvos para deposição de filmes, quer como filmes é necessária e oportuna.

As perovskites à base de manganês  $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$  ( $\text{A} = \text{Ca}, \text{Ba}, \text{ou Sr}$ ) são importantes para uma variedade de aplicações industriais e atraem uma enorme atenção devido à muito elevada magnetoresistência, consequência da mudança de muitas ordens de magnitude da resistividade eléctrica com a aplicação de um pequeno campo magnético, abaixo da temperatura de Curie ( $T_c$ ). O sistema  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  ((LSMO)) tem merecido grande relevância no estudo da magnetoresistência apresentando uma temperatura de Curie ( $T_c$ ) máxima em torno de 380K. A magnetoresistência e a dependência do campo magnético foram já investigadas em vários sistemas  $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ . No entanto, nenhum estudo aprofundado foi realizado na síntese e na sinterização ou mesmo na caracterização das propriedades para uma diversa gama de valores de  $x$  no sistema LSMO.

A investigação a realizar neste trabalho visa o desenvolvimento de alvos cerâmicos de LSMO com  $x=0.2, 0.3, 0.4$  e  $0.5$  e elevada densificação. Este trabalho visa, numa primeira parte, perceber o efeito da substituição do lantânio por estrôncio no processamento cerâmico, nomeadamente na síntese por reacção no estado sólido e no processo de sinterização, e, numa segunda parte, perceber o efeito do tamanho de grão e da presença de segundas fases nas propriedades magnéticas, eléctricas e magnetoresistivas. Este estudo insere-se no âmbito de um projecto alargado, financiado pela FCT. Os materiais cerâmicos desenvolvidos no presente trabalho serão posteriormente usados para produção de filmes e investigados como junções magnéticas por outros parceiros do projecto.



**Key words**

Lanthanum Manganites,  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ , multiferroic, spintronic, ferromagnetism, magnetoresistance, magnetization, sinterization, microstructure.

**Abstract**

During the last years, there has been an increasing interest in materials capable of displaying several ferroic orders, which means, capable of presenting both ferro/antiferroelectric and ferro/antiferromagnetic. These materials are very interesting for applications in the recent spin electronics, so called *spintronics*, in devices (spin filters and magnetic tunnel junctions) for non-volatile magnetic memories (MRAMs – Magnetoresistive Random Access Memory).

The magnetic tunnel junctions are composed by ferromagnetic electrodes with metallic behavior and they are separated by an insulating barrier applied with thin films shapes in epitaxial heterostructures. Concerning these aspects, a systematic research is necessary to develop these materials either in bulk ceramics for later use as targets for film deposition, either as films.

The perovskites of manganites  $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$  ( $\text{A} = \text{Ca}, \text{Ba}, \text{or Sr}$ ) are important for a variety of industrial applications and attract great attention due to their great magnetoresistance that is a consequence of the change in several orders of magnitude of the electrical resistivity, with the application of a small magnetic field below the Curie temperature ( $T_c$ ). The  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  ((LSMO)) system has earned great importance in the study of magnetoresistance, presenting a Curie temperature ( $T_c$ ), which reaches a maximum at about 380 K. The dependence of the magnetoresistance and of the magnetic field have been investigated in several systems  $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ . However, no detailed study was conducted in the synthesis and sintering or even in the characterization of these properties for a wide range of values of  $x$ , in LSMO system.

The aim of this work is to develop LSMO ceramic targets with  $x = 0.2, 0.3, 0.4$  and  $0.5$ , highly densified. This paper seeks to understand, in a first part, the effect of the substitution of lanthanum by strontium in the bulk process, like the synthesis by solid state reaction, and, in a second part, the effect of grain size and the presence of second phases in the magnetic, electrical and magnetoresistive properties. This study is located within an extended project, supported by FCT. The ceramic materials developed in this study will later be used to produce films and to be investigated as magnetic junctions by other project partners.



# Índice

## I - Introdução

|  |    |
|--|----|
| 1.1 Motivação .....  | 1  |
| 1.2 A spintrónica.....   | 1  |
| 1.2.1 A magnetoresistência .....                                       | 2  |
| 1.3 As manganites.....   | 5  |
| 1.3.1 Manganite de lantânio .....                                      | 6  |
| 1.3.2 Distorção de Jahn-Teller .....                                   | 8  |
| 1.3.3 Manganite de lantânio dopada com cátions divalentes.....         | 10 |
| 1.3.3.1 Estrutura cristalina e comportamento electromagnético .....    | 10 |
| 1.3.3.2 Influência da estrutura e microestrutura nas propriedades..... | 13 |

## II - Procedimento experimental

|  |    |
|--|----|
| 2.1 – Produção das amostras cerâmicas .....                            | 26 |
| 2.1.1 Preparação das composições .....                                 | 26 |
| 2.1.2 Calcinação .....   | 27 |
| 2.1.3 Segunda moagem .....   | 28 |
| 2.1.4 Conformação .....  | 28 |
| 2.1.5 Sinterização .....   | 28 |
| 2.2 Medidas de densidade .....   | 29 |
| 2.3 Análises térmicas.....   | 29 |
| 2.3.1 Análise térmica diferencial e gravimétrica (ATD/TG) .....        | 29 |
| 2.3.2 Análise dilatométrica .....                                      | 30 |
| 2.4 Caracterização cristalográfica, morfológica e microestrutural..... | 31 |
| 2.4.1 Difracção de raios-X .....                                       | 31 |

|  |     |
|--|-----|
| 2.4.2 Área de superfície específica (ASE) e distribuição granulométrica .....  | 32  |
| 2.4.3 Microestrutura .....   | 32  |
| 2.5 Medidas de Espectroscopia Raman .....  | 34  |
| 2.6 Caracterização eléctrica e magnética .....   | 34  |
| 2.6.1 Medidas magnéticas .....   | 34  |
| 2.6.2 Medidas de resistividade e magnetoresistência .....  | 35  |
| III - Resultados .....   | 38  |
| 3.1 – Estudo das condições de síntese térmica da composição $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ .....                                       | 37  |
| 3.2 Estudo do efeito da concentração de Sr nas características dos pós calcinados .....  | 40  |
| 3.2.1. Estudo cristalográfico .....  | 40  |
| 3.2.2. Estudo morfológico .....  | 41  |
| 3.2.3. Estudo de compactação .....   | 42  |
| 3.2.4. Estudo de sinterização .....  | 44  |
| 3.3. Estudo do efeito da concentração de Sr e da temperatura de sinterização nas características dos cerâmicos .....                                 | 48  |
| 3.3.1. Caracterização estrutural e microestrutural dos cerâmicos de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ com $x=0.2, 0.3, 0.4, 0.5$ .....        | 48  |
| 3.3.2. Caracterização eléctrica e magnética de amostras de $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ sinterizadas a diferentes temperaturas ..... | 56  |
| 3.3.2.1 Caracterização magnética .....   | 57  |
| 3.3.2.1 Caracterização eléctrica .....   | 611 |
| IV - Conclusão .....   | 66  |
| V – Trabalhos futuros .....  | 66  |
| VI - Referências Bibliográficas .....  | 70  |
| Anexos   |     |

## Índice de tabelas

|   |    |
|---|----|
| Tabela 1 - Condições de processamento e resultados obtidos por T.Tokura e Urishibara <i>et al.</i> em monocristais para a composição $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ .               | 14 |
| Tabela 2 - Condições de processamento e resultados obtidos por G. Jeffrey <i>et al.</i>   | 16 |
| Tabela 3 - Resultados obtidos por E. Dhahri <i>et al.</i> em cerâmicos de LSMO com $x=0.5$ .  | 19 |
| Tabela 4 - Resultados obtidos por W. Ng. <i>et al</i> para as composições LSMO, LBMO e LCMO.  | 20 |
| Tabela 5 - Valores obtidos para os pós nanocristalinos $\text{La}_{0.875}\text{Sr}_{0.125}\text{MnO}_3$   | 21 |
| Tabela 6 - Valores obtidos para as amostras $\text{La}_{0.63}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ processados por R. D. Sánchez <i>et al.</i>  | 22 |
| Tabela 7 - Valores obtidos para as amostras $\text{La}_{0.63}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ processados por Hueso <i>et al.</i>  | 23 |
| Tabela 8 - Resultados obtidos Ning Zhang <i>et al.</i> para materiais policristalinos de composição $\text{La}_{0.83}\text{Sr}_{0.17}\text{MnO}_z$ .  | 24 |
| Tabela 9 - Sistemas de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ estudados.  | 26 |
| Tabela 10 - Condições de calcinação do pó da composição $\text{LSMO}_{0.3}$ .   | 39 |
| Tabela 11 - Valores de área superficial específica, do diâmetro calculado e do diâmetro médio das composições de LSMO $x=0.2, 0.3, 0.4$ e $0.5$ .   | 41 |
| Tabela 12 - Densidade em verde das pastilhas prensadas com pressões variadas para a composição $\text{LSMO}_{0.3}$ .  | 42 |
| Tabela 13 - Densidade em verde das pastilhas de diferentes composições de LSMO.   | 43 |
| Tabela 14 - Valores de parâmetros medidas na análise dilatométrica.   | 46 |
| Tabela 15 - Valores dos parâmetros de rede dos cerâmicos de composições $\text{LSMO}_x$ ( $x=0.2, 0.3, 0.4$ e $0.5$ ) sinterizados a $1400^\circ\text{C}$ .                                   | 49 |
| Tabela 16 - Valores de tamanho médio de grão das composições LSMO sinterizadas à $T_s=1400^\circ\text{C}$ e $1500^\circ\text{C}$ .  | 53 |
| Tabela 17 - Características estruturais e microestruturais de amostras $\text{LSMO}_{0.2}$ .  | 56 |
| Tabela 18 - Valores da temperatura de Curie $T_c$ , temperatura de Curie-Weiss $\theta$ , constante de Curie, C das amostras $\text{LSMO}_{0.2}$ com $T_s$ de $1400$ e $1500^\circ\text{C}$ . | 59 |
| Tabela 19 - Valores de $\rho_{\text{máx}}$ , $T_c$ , $T_{\text{MI}}$ e MR das amostras da composição $x=0.2$  | 62 |





## Índice de figuras

|   |    |
|---|----|
| Figura 1 - Estrutura de junções magnéticas compostas por tricamadas (duas camadas ferromagnéticas + uma camada isoladora).  | 4  |
| Figura 2 - Polarização de spin de materiais.  | 5  |
| Figura 3 - Esquema da estrutura perovskite ideal ou cúbica.   | 6  |
| Figura 4 - a) Esquema de estrutura perovskite $ABO_3$ b) ideal ou cúbica c) ortorrômbica ou d) romboédrica.   | 8  |
| Figura 5 - Desdobramento das cinco orbitais d em $t_{2g}$ e $e_g$ devido ao campo cristalino.   | 9  |
| Figura 6 - Distorções de rotação e J-T nas estruturas perovskíticas.  | 10 |
| Figura 7 - Mecanismo de dupla troca (DT).   | 11 |
| Figura 8 - Diagrama de fase de manganites perovskíticas (Na figura: FM – ferromagnético metálico, FI – ferromagnético isolante, PM – paramagnético metálico, PI – paramagnético isolante – CI estrutura antiferromagnética isolante)                                | 12 |
| Figura 9 - Esquema de interação de dupla troca no $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ .   | 13 |
| Figura 10 - Evolução da resistividade com a temperatura para monocristais de sistema $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ ( $x=0.15, 0.175, 0.20$ ) com vários campos magnéticos aplicados. A curva com pontos em círculos representa a magnetoresistência num campo aplicado de 15T | 16 |
| Figura 11 - a) - Resistividade em função da temperatura $\rho(T)$ e b) Magnetização em função da temperatura - para uma amostra monocristalina e duas policristalinas da composição $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ sinterizadas a 1300°C e 1700°C.                         | 17 |
| Figura 12 - Diagrama de fases do LSMO.  | 19 |
| Figura 13 - Evolução da magnetização das amostras da composição $La_{0.875}Sr_{0.125}MnO_z$ a diferentes Ts.  | 21 |
| Figura 14 - Resultados da evolução da taxa de $\rho(T)/\rho(300K)$ em função da temperatura obtidos por R. D. Sánchez <i>et al.</i>   | 22 |
| Figura 15 - Evolução da resistividade com a temperatura, num campo nulo e outro a $H=1.5$ T para amostras com $T_s=900^\circ C, 1000^\circ C, 1100^\circ C, 1200^\circ C, 1300^\circ C$ e $1400^\circ C$ , bem como a correspondente MR.                            | 24 |

|   |    |
|---|----|
| Figura 16 - Evolução da magnetização das amostras da composição $\text{La}_{0.83}\text{Sr}_{0.17}\text{MnO}_z$ a diferentes temperaturas de sinterização.   | 25 |
| Figura 17 - Fluxograma representativo do procedimento experimental.   | 27 |
| Figura 18 - Pastilhas cerâmicas na luva polimérica usada para a pressagem isostática.   | 28 |
| Figura 19 - Evolução da temperatura com o tempo para uma temperatura máxima de $1400^\circ\text{C}$ – Ciclo de sinterização   | 29 |
| Figura 20 - Relação entre a lei de Bragg com a difracção de raios-X.  | 31 |
| Figura 21 - Evolução das imagens microestruturais usada na medição do tamanho de grão.  | 34 |
| Figura 22 - Ilustração da montagem das medidas de magnetoresistência.   | 36 |
| Figura 23 - Diagrama da montagem experimental utilizada para fazer as medidas de magnetoresistência.  | 36 |
| Figura 24 - Curvas ATD/TG para a composição $\text{LSMO}_{0.3}$ utilizando uma velocidade constante de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ até $1200^\circ\text{C}$ .   | 37 |
| Figura 25 - DRX para as diversas calcinações da composição $\text{LSMO}_{0.3}$ (as setas representam os picos mais intensos da fase LSMO) com velocidade de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ .  | 38 |
| Figura 26 - DRX das calcinações a $1100^\circ\text{C}$ para os tempos: 30 min, 1, 2, 5 e 7 h, as setas representam os picos mais intensos da fase LSMO com $x=0.3$ .  | 39 |
| Figura 27 - Espectros de difracção de raios-X das amostras calcinadas para as composições LSMO, sendo $\downarrow$ os picos da fase de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ , $\blacklozenge$ $\text{La}_2\text{O}_3$ e $\bullet$ $\text{Mn}_2\text{O}_3$ . | 40 |
| Figura 28 - Distribuição de tamanhos de partículas dos pós calcinados LSMO.   | 41 |
| Figura 29 - Amostras prensadas em verde das composições LSMO com a) $x=0.2$ b) $x=0.3$ c) $x=0.4$ e d) $x=0.5$ .  | 43 |
| Figura 30 - a) Evolução da retracção com a temperatura e b) Derivada da dilatometria das composições LSMO ( $x=0.2, 0.3, 0.4$ e $0.5$ ) sendo $y=\Delta L/L_0$  | 44 |
| Figura 31 - Densidade relativa calculada a partir da retracção linear $D=D_0$ (em verde)/ $(1-y)^3$ em função da temperatura.   | 44 |
| Figura 32 - Evolução da densidade relativa com a temperatura para as composições LSMO ( $x=0.2, 0.3, 0.4$ e $0.5$ ).  | 47 |
| Figura 33 - Espectros de difracção de raios-X das amostras para as composições $\text{LSMO}_x$ ( $x=0.2, 0.3, 0.4$ e $0.5$ ) sinterizadas a $1400^\circ\text{C}$ .  | 49 |

|   |    |
|---|----|
| Figura 34 - Evolução dos parâmetros de rede com as composições LSMO <sub>x</sub> (x=0.2, 0.3, 0.4 e 0.5), com a ilustração dos respectivos grupos espaciais   | 50 |
| Figura 35 - Espectros raman para cada composição LSMO (x=0.2, 0.3, 0.4 e 0.5)   | 51 |
| Figura 36 - Fotografias de SEM – a) amostras sinterizadas a 1400°C (com resolução 2500x); b) amostras sinterizadas a 1500°C (com resolução 1000x)   | 54 |
| Figura 37 - a) Imagem de SEM da amostra de La <sub>0.8</sub> Sr <sub>0.2</sub> MnO <sub>3</sub> sinterizada a 1400°C, 1430°C e 1500°C, a) b) e c) respectivamente, durante um patamar de 5h   | 55 |
| Figura 38 - Perfil de concentração do La, Sr e Mn obtidos por EDS na amostra La <sub>0.8</sub> Sr <sub>0.2</sub> MnO <sub>3</sub> sinterizada a 1500°C.   | 55 |
| Figura 39 - Evolução da magnetização por massa da composição LSMO com x=0.2, a) T <sub>s</sub> =1400°C e b) T <sub>s</sub> =1500°C, medida em condições de zero-field cooling (ZFC) e de field cooling (FC), sob acção de um campo magnético de intensidade de 20 Oe. | 58 |
| Figura 40 - Inverso da susceptibilidade por massa da composição LSMO <sub>0.2</sub> , a) T <sub>s</sub> =1400°C e b) T <sub>s</sub> =1500°C   | 59 |
| Figura 41 - Evolução da magnetização com o campo magnético aplicado   | 60 |
| Figura 42 - Evolução da resistividade com a temperatura da composição LSMO com x=0.2 para uma T <sub>s</sub> de 1400°C  | 63 |
| Figura 43 - Evolução da resistividade com a temperatura da composição LSMO com x=0.2 para uma T <sub>s</sub> de 1430°C.   | 63 |
| Figura 44 - Evolução da resistividade com a temperatura da composição LSMO com x=0.2 para uma T <sub>s</sub> de 1500°C  | 64 |

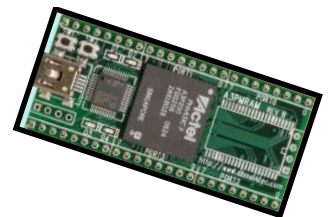
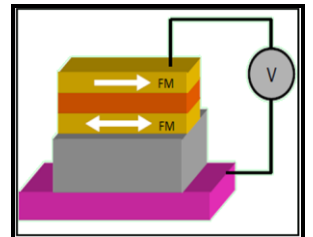
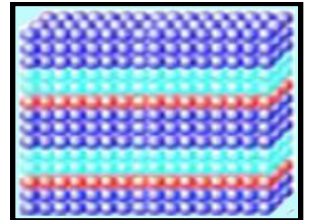
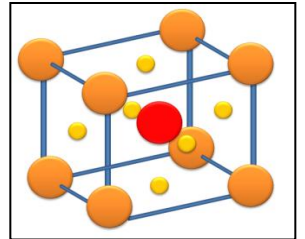


## Lista de Símbolos e de Abreviaturas

$\chi$  - Susceptibilidade magnética  
 $\rho$  - Densidade  
 $\theta$  - Temperatura de Curie-Weiss  
**AFM** – Antiferromagnético  
**ASE** – Area Superficial Específica  
**ATD** – Análise térmica diferencial  
**C** – Constante de Curie  
**CMR** – Magnetoresistência colossal  
**DECV** – Departamento de Engenharia Cerâmica e do Vidro  
**DT** – Dupla troca  
**DRX** – Difrração de raios-X  
**EDS** – Espectroscopia por dispersão de energia  
**FM** – Ferromagnético  
**FZ** – Float Zone  
**G** – Tamanho médio de grão  
**GMR** - Magnetoresistência gigante  
**J-T** – Jahn-Teller  
**LSMO** –  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$   
**LMO** –  $\text{LaMnO}_3$   
**M** – Magnetização por massa  
**MR** – Magnetoresistência  
**MRAM** – Memória magnética de acesso aleatório  
**MTJ** – Junção magnética por efeito de túnel  
**OMR** – Magnetoresistência ordinária  
**PVA** – Álcool polivinílico  
**SEM** – Microscópio electrónico de varrimento  
**T** -Tesla  
**T<sub>c</sub>** – Temperatura de Curie  
**TG** - Termogravimetria  
**TMR** – Magnetoresistência por efeito de túnel  
**T<sub>MI</sub>** – Temperatura de transição metal-isolador  
**T<sub>N</sub>** – Temperatura de Neel  
**T<sub>s</sub>** – Temperatura de sinterização  
**P** – Resistividade  
 **$\rho_r$**  – Densidade relativa  
 **$\rho_t$**  – Densidade teórica  
 **$\rho_{\text{máx}}$**  – Resistividade máxima  
**D** – Diâmetro médio da partícula



# I - Introdução







## 1.1 Motivação

As manganites de lantânio são extremamente relevantes na engenharia de materiais, pois apresentam estruturas com uma extensa gama de propriedades, como altas temperaturas de Curie, multiferromagnetismo e magnetoresistividade, que podem ser utilizadas em dispositivos spintrónicos.

O estudo aprofundado da preparação e das características das manganites de lantânio dopadas permite a obtenção de materiais com propriedades optimizadas e controladas. Nos vários estudos sobre este sistema, existem lacunas na caracterização estrutural e microestrutural dos cerâmicos e o efeito dessas características nas propriedades eléctricas e magnéticas, bem como na relação estrutural, microestrutural, magnética e eléctrica entre maciço e filmes, levando a suscitar um particular interesse na continuidade do estudo de uma variedade de sistemas de manganites de lantânio.

No âmbito do projecto *Multiferróicos e magnetoeléctricos para spintrónica: barreiras e interfaces*, foram produzidos e caracterizados cerâmicos magnetoresistivos do sistema  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  (LSMO) para composições com teor de estrôncio,  $x=0.2, 0.3, 0.4$  e  $0.5$ .

## 1.2 A spintrónica

A spintrónica é uma nova abordagem da electrónica que visa a incorporação do spin como transportador de informação com o objectivo de desenvolver novas tecnologias de informação com desempenhos melhorados, baixos consumos energéticos e/ou novas funcionalidades. Nas últimas três décadas, os dispositivos spintrónicos têm merecido grande atenção por parte da comunidade científica, levando à incorporação de materiais magnéticos em dispositivos electrónicos [1].

A pesquisa em torno da spintrónica é intensa em todo o mundo, tanto na síntese de heteroestruturas e nanoestruturas bem como na síntese de novos materiais em filmes finos [2,3].

Nos dispositivos electrónicos convencionais apenas a carga do electrão participa na movimentação do electrão, enquanto que nos spintrónicos, para além da carga, também é utilizado o spin (up ou down). [4].

O spin está associado a um momento magnético, o qual se comporta como uma minúscula agulha magnética, tendendo a alinhar-se na direcção do campo magnético a que está submetido. Nos átomos mais comuns o spin total é nulo, pois os electrões ocupam as orbitais satisfazendo o princípio de Linus Pauling, ora com o spin num sentido, ora no outro. Entretanto, para certos elementos da tabela periódica, o spin total é diferente de zero, fazendo com que o átomo tenha um momento magnético permanente. Este é o caso dos elementos do grupo de transição do ferro, como níquel, manganês, ferro e cobalto, e vários elementos de terras raras, como európio, gadolínio, etc. Os materiais formados por esses elementos ou suas ligas tais como os metais ferromagnéticos, têm propriedades que possibilitam as suas aplicações tecnológicas na spintrónica.

Os óxidos semi-metálicos, tal como  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ , o  $\text{CrO}_2$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e o  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ , são materiais promissores para a produção de dispositivos magnéticos e magnetoresistivos uma vez que apresentam propriedades tais como ferromagnetismo (FM), ferroelectricidade, supercondutividade, magnetoresistência e uma polarização de spin de cerca de 100%.

### 1.2.1 A magnetoresistência

Na década de 90, o interesse pelos sistemas magnetoresistivos voltou à comunidade científica com as observações experimentais de magnetoresistência nos sistemas  $\text{Nd}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{MnO}_3$  e  $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{MnO}_x$  [5]. No entanto, o maior impulso na investigação das manganites deve-se à descoberta da magnetoresistência colossal, (CMR, do inglês *Colossal Magnetoresistance*), em filmes finos de  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_x$  [5].

A magnetoresistência é definida como a mudança na resistência eléctrica de materiais sob a aplicação do campo magnético externo. A resistência pode aumentar ou diminuir quando um campo é aplicado, seguindo a razão MR da equação 1.

$$\text{MR} = \left( \frac{\rho_H - \rho_0}{\rho_0} \right) \times 100 \quad (1)$$

Onde  $\rho_H$  é a resistividade eléctrica na presença de um campo magnético

$\rho_0$  é a resistividade eléctrica na ausência de um campo magnético [6].

A resistência eléctrica pode variar com o campo magnético, levando a valores de MR positivos ou negativos, consoante  $\rho_H > \rho_0$  ou  $\rho_H < \rho_0$  na eq.1 [7].

Vários estudos sobre magnetoresistência foram realizados em filmes finos de óxidos de perovskites do sistema  $\text{La}_x\text{A}_{1-x}\text{MnO}_3$  onde A é um elemento das terras raras.

Desde então, o interesse neste campo aumentou para potenciais aplicações tecnológicas em gravadores magnéticos e sensores.

Existem vários tipos de magnetoresistência, isto é, dependendo dos valores da sua razão, ela pode ser classificada como magnetoresistência ordinária (OMR), magnetoresistência gigante (GMR), magnetoresistência colossal (CMR), e a magnetoresistência por efeito de túnel (TMR) [8].

A OMR envolve uma pequena variação da resistência eléctrica pela aplicação de um campo magnético, devido à curvatura das orbitais electrónicas com campo aplicado e consequente aumento da trajectória percorrida pelas transportadoras de carga.

O efeito GMR é um efeito quântico observado nas estruturas de filmes finos constituído por camadas alternadas ferromagnéticas e não-magnéticas. Este tipo de multicamadas de filmes metálicos mostra uma grande sensibilidade ao campo magnético, levando a uma grande variação da resistência eléctrica, na ordem dos 100%. O mecanismo da magnetoresistência nesses filmes é em grande parte devido ao efeito do spin entre as camadas metálicas de spins polarizados. A resistência é máxima para os spins antiparalelos e mínima num alinhamento paralelo da magnetização, resultante da diferença de espalhamento do spin nas regiões com diferentes direcções de magnetização. Na ausência de campo magnético, as camadas estão acopladas antiferromagneticamente, e a resistência é elevada [14].

Por outro lado, a CMR é descrita como uma variação enorme da resistividade eléctrica. Este efeito é normalmente observado em manganites perto da temperatura de Curie ( $T_c$ ). A razão da magnetoresistência dos materiais de CMR é de cerca de 1000%, isto é quando a razão da MR é maior que 10. Isto acontece devido ao acoplamento forte de spin, carga e graus de liberdade da rede [8].

Uma aplicação que está no horizonte é a memória de acesso aleatório magnética (MRAM) [9]. A MRAM utiliza a histerese magnética para armazenar os dados e a magnetoresistência para os ler, retendo os dados sem necessidade de consumo de energia. As vantagens potenciais em relação às memórias convencionais não voláteis são

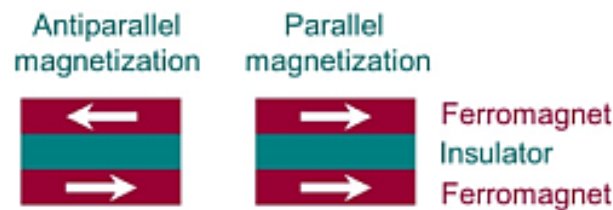
velocidades de escrita 1000 vezes superiores, não se desgastarem com os ciclos de escrita e consumirem menos energia para escrever.

A TMR é observada em estruturas chamadas de junções magnéticas por efeito de túnel, (MTJs, do inglês *magnetic tunnel junctions*). Uma MTJ consiste em dois eléctrodos de um material ferromagnético que são separados por um fino filme isolador como barreira [10]. A espessura deste filme é de grande importância vez que através dele passam os electrões, que são os transportadores de spin polarizados. Na fig. 1, estão esquematizadas duas configurações MTJs, anti-paralela e paralela, cujo comportamento pode variar pela aplicação de um campo magnético. Como os electrões de spin-up podem apenas atravessar para um estado de spin-up vazio, não ocorre nenhuma passagem quando o momento magnético está numa configuração antiparalela em ambos os eléctrodos, levando a um aumento elevado da resistência do dispositivo [8].

A partir das diferentes configurações, a TMR pode ser definida como:

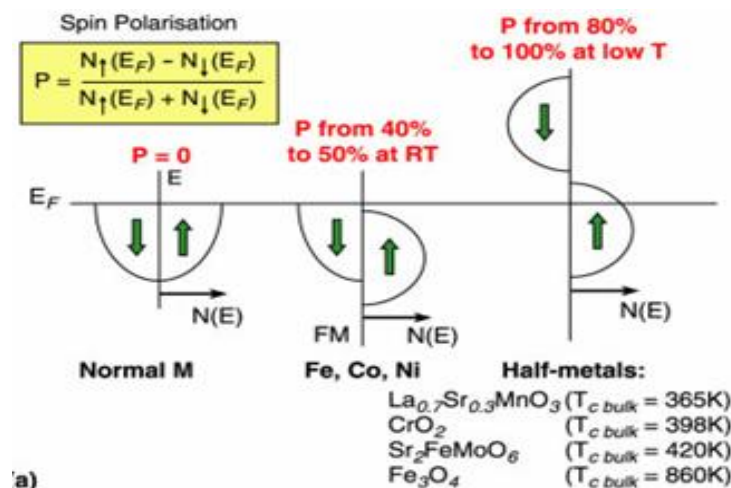
$$TMR = \left( \frac{(RAP - RP)}{RP} \right) \quad (2)$$

Onde  $RAP$  e  $RP$  são as resistências dos diferentes estados magnéticos das junções, antiparalelo e paralelo, respectivamente, como ilustrado na fig. 1.



**Figura1** – Estrutura de junções magnéticas compostas por tricamadas (duas camadas ferromagnéticas + uma camada isoladora)

O ferromagnetismo nos materiais provém essencialmente dos spins dos electrões, em que o momento magnético reflecte um desequilíbrio dos spins up e down. O transporte de spin polarizado ocorre naturalmente em qualquer material que apresenta um desequilíbrio de spin do nível de Fermi. Esta desigualdade de energia nas duas densidades de estado (isto é, spin up ou spin down) é a origem do momento magnético de qualquer metal ferromagnético, e é descrito pela polarização de spin  $P$  fig. 2 [4].



**Figura 2** – Polarização de spin de materiais.

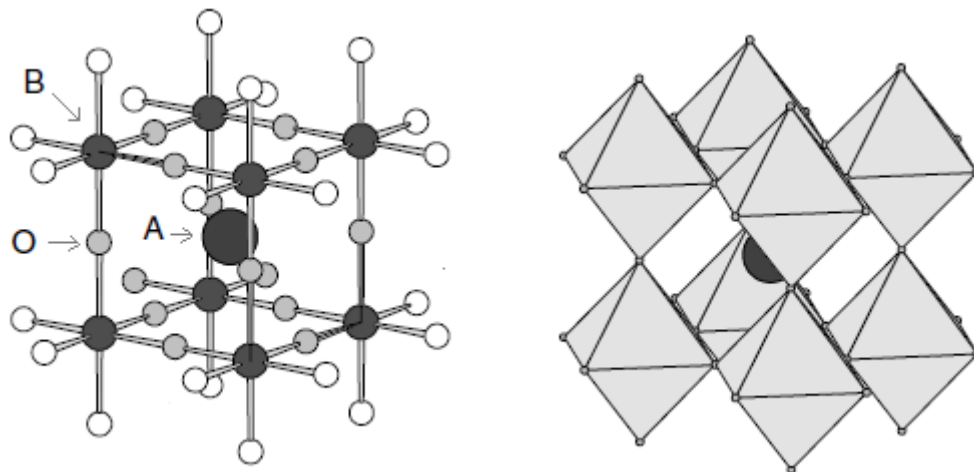
As manganites exibem um intervalo de energia entre as bandas de condução e de valência, para os electrões de spin com uma direcção, e bandas contínuas, para electrões para o spin da outra direcção. Deste modo os electrões minoritários (com spin antiparalelo à magnetização) são semicondutores, contrariamente aos electrões maioritários (com spin paralelo à magnetização) que apresentam um comportamento metálico. Consequentemente, os electrões de condução no nível de Fermi são 100% polarizados [8].

### 1.3 As manganites

Os óxidos de manganês de valência mista, mais conhecidos como manganites, são hoje em dia alvos de estudos intensivos por parte da comunidade científica por apresentarem propriedades muito interessantes referidas anteriormente, tais como a magnetoresistência e a polarização de spin, tornando-os candidatos para a tecnologia spintrónica [11].

As manganites começaram a ser estudadas há mais de 50 anos e o primeiro artigo escrito sobre manganites foi publicado por Jonker e Van Santen em 1950 [12]. Estes autores concluíram que as manganites cristalizam numa estrutura do tipo perovskite  $\text{ABO}_3$ , onde nas posições A e B se encontram iões bivalentes e/ou trivalentes, representada na figura 3. Os iões bivalentes são os alcalinos-terrosos, como por exemplo o  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ , enquanto os iões trivalentes são terras-raras como  $\text{La}^{3+}$  e  $\text{Pr}^{3+}$ . Consequentemente, a mistura dos iões bivalentes e trivalentes nas posições A conduz a uma valência mista dos iões de manganês, localizados no sítio B. Esta valência mista que ocorre nos sistemas  $\text{A}^{x-1}\text{B}^{3-x}\text{O}_3$ .

$x\text{A}_x\text{MnO}_3$ , varia consoante a quantidade  $1-x$  de iões trivalentes no sítio A', que determina a quantidade de  $\text{Mn}^{3+}$  na posição B e, de forma complementar, a concentração  $x$  de iões bivalentes no sítio A, determina a concentração de  $\text{Mn}^{4+}$  no sítio B, conforme demonstra a formulação das manganites de valência mista. [8, 13, 14].



**Figura 3** – Esquema da estrutura da perovesquite ideal ou cúbica [8].

A estrutura perovesquítica das manganites é comum a muitos materiais ferroelétricos, tal como o  $\text{BaTiO}_3$ . Nas perovesquites de manganês os iões de terras-raras e os iões alcalinos-terrosos ocupam as posições A, coordenados por 12 oxigénio, enquanto que os iões de  $\text{Mn}^{3+}$  e  $\text{Mn}^{4+}$  ocupam as posições B, localizados no centro dos octaedros de oxigénios [15].

Neste sistema o momento ferroelétrico pode, em parte, ser derivado a partir de um par de ião isolado nas posições A, tal como  $\text{Sr}^{2+}$  ou  $\text{Bi}^{3+}$ , e por outro lado, a partir de um pequeno ião de um metal de transição, com configuração electrónica  $d^0$ , no lado B. O magnetismo pode ser provocado por um ião de um metal de transição na posição B com a orbital d parcialmente preenchida, tal como o  $\text{Mn}^{3+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  ou por um ião de terra rara no lado A. Uma escolha criteriosa da composição pode conduzir ao tal desejado ferro/electromagnetismo em compostos tais como  $\text{BiFeO}_3$ ,  $\text{BiMnO}_3$ ,  $\text{Pb}(\text{Fe}_{0.5}\text{W}_{0.5})_3$ , e outros combinações. [16]

### 1.3.1 Manganite de lantânio

A manganite de lantânio tem como fórmula química  $\text{LaMnO}_3$  e tem uma estrutura perovesquite distorcida, dando origem a estrutura ortorrômbica, como ilustrado na fig. 3.

Neste composto o oxigénio tem a última camada electrónica preenchida ( $1s^2 2s^2 2p^6$ ) ficando, portanto, no estado  $O^{2-}$ . Cada ião de  $Mn^{3+}$  estabelece a partir das suas orbitais  $3d$ , ligações com as orbitais  $2p$  de 6 iões  $O^{2-}$  vizinhos, constituindo um ambiente octaédrico em torno do ião  $Mn^{3+}$  e originando a estrutura do tipo perovskite com o catião  $La^{3+}$  nas posições A [17-22].

O  $LaMnO_3$  é um isolador antiferromagnético (AFM) com um fraco componente ferromagnético (FM) devido à não-colinearidade dos momentos magnéticos do manganês [7].

A propriedade extraordinária da manganite de lantânio é a possibilidade de induzir o ferromagnetismo por substituição catiónica nos diferentes lados do composto primário  $LaMnO_3$  que é, como vimos, AFM. Esta substituição, por dopagem das manganites com iões divalentes, leva à variação do número de electrões na orbital  $3d$ , alterando as distâncias interatómicas e os ângulos de ligação. A substituição de iões divalentes como por exemplo  $Ca^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$  ou  $Pb^{2+}$ , permitem a criação de iões  $Mn^{4+}$  [7,13].

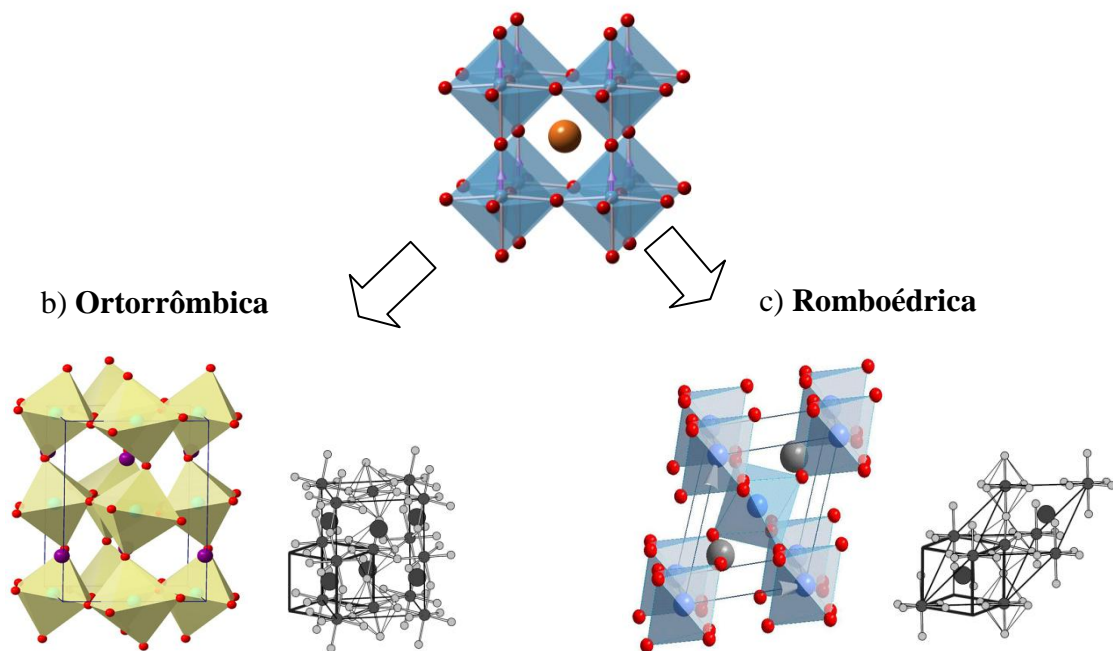
Esta criação de  $Mn^{4+}$  irá permitir chegar a uma condutividade eléctrica uma vez que é feita via alteração de  $Mn^{3+}$  por  $Mn^{4+}$ , como explicaremos à frente no modelo de dupla troca.

A dopagem do  $LaMnO_3$  vai provocar a distorção da rede romboédrica levando à formação de outras manganites com estrutura ortorrômbicas e tetragonais. Estas deformações derivam do efeito de Jahn-Teller e/ou da inclusão de catiões com diferentes raios nas posições A [11]. As distorções da estrutura ideal são permitidas, desde que permaneçam dentro do factor de tolerância  $t$  introduzido por Goldschmidt e definido por:

$$t = \left( \frac{1}{\sqrt{2}} \right) \left( \frac{r_{A+O}}{r_{B+O}} \right)$$

Muito dos compostos  $ABO_3$  apresentam uma estrutura de perovskite distorcida. No caso ideal  $t = 1$  a estrutura é cúbica, mas para o caso de  $t \neq 1$ , as tensões elásticas tenderão a distorcer a estrutura perovskite ideal, devido a rotações dos octaedros de oxigénios. Portanto, consoante os eixos em que os octaedros sofrem rotação, diferentes variações da estrutura perovskite podem ser geradas. Para  $0.96 < t < 1$  ocorrem distorções romboédricas e para  $t < 0.96$  as distorções são ortorrômbicas, (este é o caso do  $LaMnO_3$  com  $t = 0.95$ ), fig. 4. Esta distorção induz uma inclinação dos octaedros e uma mudança nos ângulos da ligação Mn-O-Mn devido à interacção electrão-fonão, resultante do efeito Jahn-Teller [3,15].

a) Ideal ou Cúbica = Perovskite



**Figura 4** – a) Esquema de estrutura perovskite  $ABO_3$  b) ideal ou cúbica c) ortorrômbica ou d) romboédrica [15, 18].

### 1.3.2 Distorção de Jahn-Teller

A estrutura cristalina da manganite desempenha um papel crucial na determinação do transporte de electrões e das propriedades magnéticas desses óxidos.

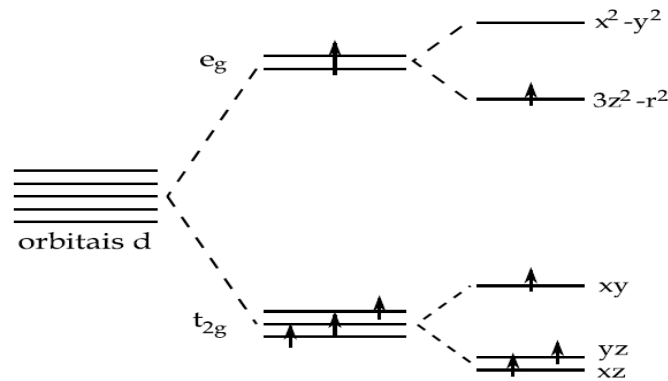
Do trabalho realizado por Arthur Jahn e Edward Teller surgiu o famoso teorema de Jahn-Teller (J-T):

*“qualquer molécula não-linear, possuindo uma orbital distorcida num determinado regime de simetria dos seus núcleos, irá distorcer esta simetria, a fim de remover a distorção”. [19]*

O mecanismo do efeito J-T está relacionado com a influência das distorções tetragonal dos octaedros formados pelos iões de oxigénio e iões de manganês ( $MnO_6$ ). Esta relação depende, por isso, do catião situado na posição B,  $Mn^{3+}$  ou  $Mn^{4+}$  [3,15]. Nas manganites o



ião Mn encontra-se no centro do  $\text{MnO}_6$ , ficando sob a influência de um campo cristalino de simetria octaédrica. Nesta condição, as 5 orbitais do Mn são degeneradas numa simetria cúbica do campo cristalino e os níveis desdobram-se em um tripleto ( $t_{2g}$ ) e um dubleto (denominado  $e_g$ ), originando o efeito J-T [3, 20]. Na fig. 5 está esquematizado o diagrama de níveis electrónicos do ião  $\text{Mn}^{3+}$ , cuja configuração é  $3d^4$ , onde existe um total de 4 electrões para serem colocados nos orbitais 3d. O preenchimento desses níveis depende dos efeitos de correlação electrónica e seguem a regra de Hund.

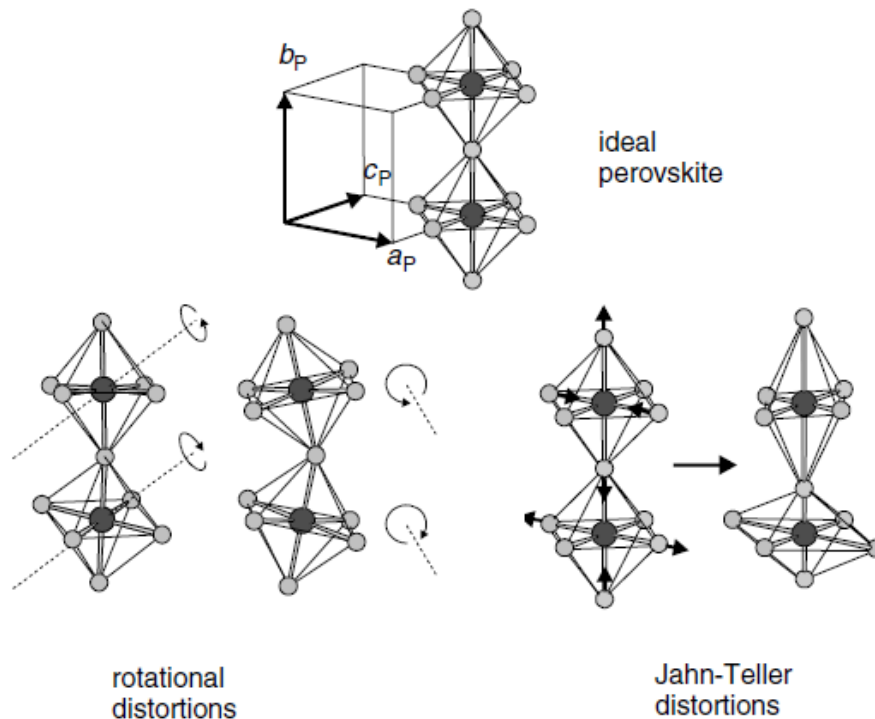


**Figura 5** – Desdobramento das cinco orbitais d em  $t_{2g}$  e  $e_g$  devido ao campo cristalino [21].

Assim, três electrões encontram-se nos níveis de menor energia dos orbitais 3d, direccionando os eixos dos ligantes, que são os orbitais  $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$  e  $d_{xz}$ . O electrão em falta encontra-se nas orbitais  $d_{z^2}$  ou  $d_{x^2-y^2}$ , que são alteradas na direcção dos eixos dos ligantes. Assim, o estado de orbital  $e_g$  é novamente dividido em dois, de acordo com o nível em que o último electrão é colocado como mostra a fig. 3. O ganho de energia electrónica induz, portanto, uma tensão estrutural, ocorrendo uma distorção de extensão ou de compressão do  $\text{MnO}_6$ , como ilustrado fig. 6.

No caso do  $\text{Mn}^{4+}$ , temos 5 electrões para colocar nas orbitais, logo nenhuma distorção J-T ocorre [3, 15].

Estas mudanças de estrutura desempenham um papel fundamental nas propriedades das manganites, associadas ao comprimento e ao ângulo da ligação Mn-O-Mn.



**Figura 6** – Distorções de rotação e de J-T nas estruturas perovesquíticas [15].

O oxigénio também afecta a estrutura, pois se estiverem presentes lacunas de oxigénio entre 2 iões de manganês, a distância entre eles aumenta, modificando as propriedades do material [3].

Nas perovesquites de manganite  $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$  ( $\text{A} = \text{Ca}, \text{Ba}, \text{and Sr}$ ) a sobreposição das orbitais permite uma interacção de troca magnética entre os iões Mn através de iões de oxigénio. Este mecanismo é conhecido como mecanismo de dupla troca (DT) e é o responsável pelas propriedades de CMR, apresentando uma taxa de resistência magnética maior do que 100% em torno da  $T_c$  [3].

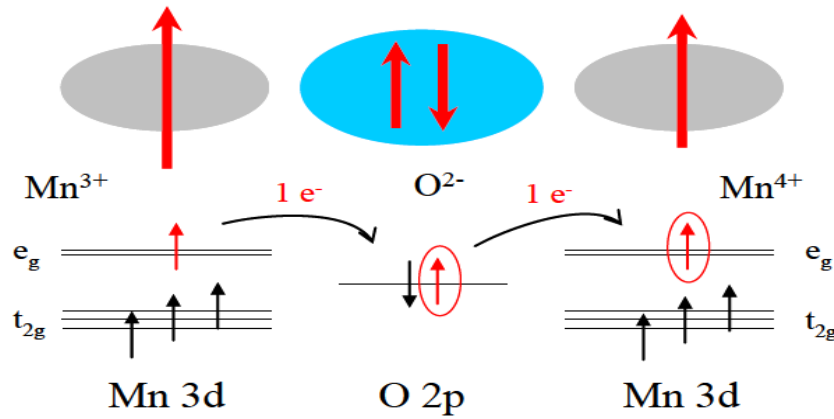
### 1.3.3 Manganite de lantânio dopada com catiões divalentes

#### 1.3.3.1 Estrutura cristalina e comportamento electromagnético

O caso da manganite de La dopada com Sr,  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  (LSMO) tem merecido grande relevância no estudo da magnetoreistância, pois apresenta uma  $T_c$  em torno de 380K para  $x=0,3$ , que revela um material muito promissor para aplicações em dispositivos à temperatura ambiente como sensores magnéticos, dispositivos de gravação ou eléctrodos

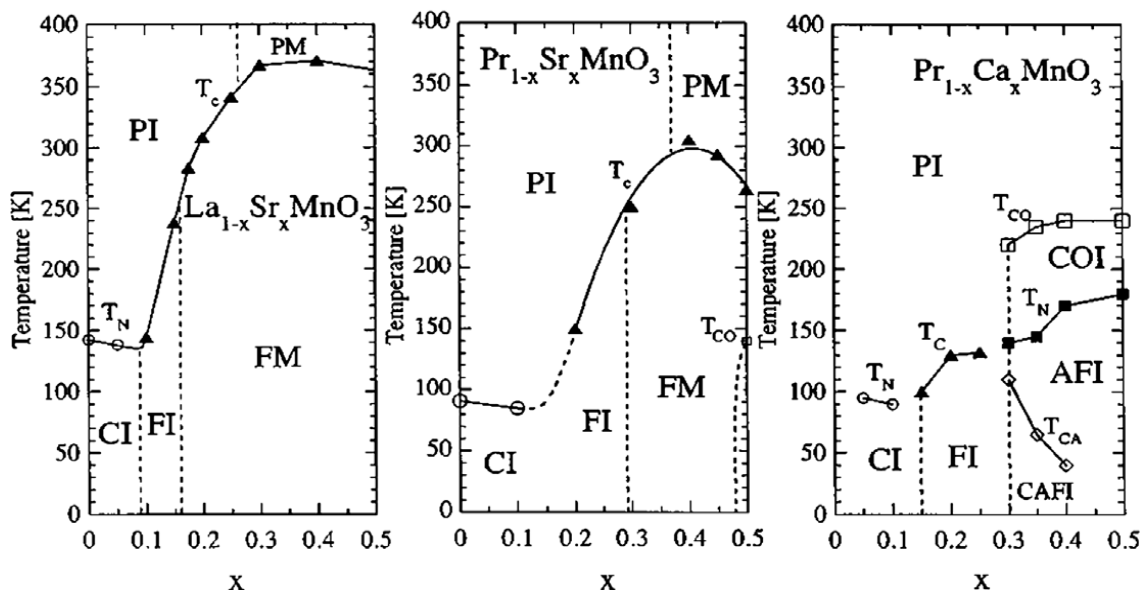
na fabricação de memórias ferroelétricas [10]. A substituição de alguns átomos de  $\text{La}^{3+}$  por catiões divalentes  $\text{Sr}^{2+}$  é um bom exemplo de um sólido com condução magnética causada pelo mecanismo de dupla troca (DT) [1,22].

Zener apresentou o modelo de DT como um mecanismo de troca de um electrão entre dois átomos, com acoplamento de interacção indirecta magnética entre átomos  $3d$ . Propôs este mecanismo como responsável pelo ferromagnetismo presente nas manganites, permitindo explicar a correlação entre o magnetismo e as propriedades de transporte [14]. A transferência de um electrão, de um ião Mn para o outro Mn adjacente, ocorre com a participação do oxigénio localizado entre eles levando à condução, tal como ilustrado na fig. 7 [23]. Neste mecanismo, o ião  $\text{Mn}^{3+}$  transfere um electrão para o oxigénio  $\text{O}^{2-}$  vizinho e, em simultâneo, o  $\text{O}^{2-}$  para o  $\text{Mn}^{4+}$  vizinho, levando por isso a designação de DT.



**Figura 7** – Mecanismo de dupla troca (DT).

As propriedades magneto-elétricas das manganites dopadas com íons divalentes dependem fortemente da razão  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ , que é controlada pela dopagem. Por isso, com as variações de concentração do dopante, é possível criar diagramas que representam a relação entre a composição e as propriedades magnéticas, tal como se apresenta na fig. 8, para 3 sistemas de manganites perovsquíticas [3, 24, 25].



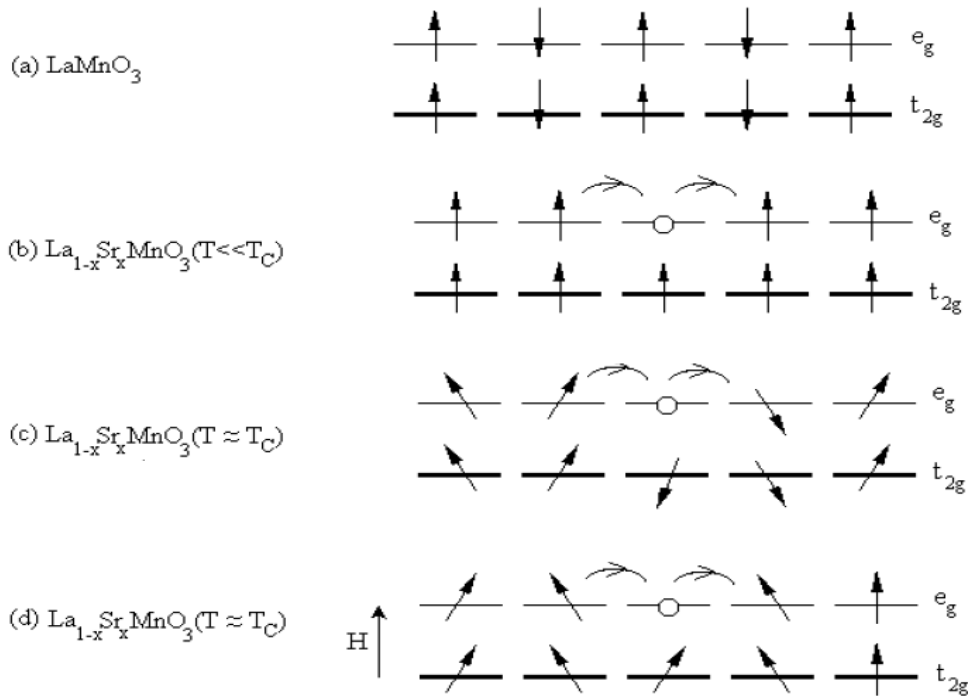
**Figura 8** – Diagrama de fase de manganites perovésquíticas

(Na figura: FM – ferromagnético metálico, FI – ferromagnético isolante, PM – paramagnético metálico, PI – paramagnético isolante – CI estrutura antiferromagnética isolante)

No entanto, a DT por si só não explica a totalidade dos resultados experimentais, surgindo por isso associada à distorção de J-T, para explicar o mecanismo e a condução nas manganites [26].

Esta teoria da DT resulta no aparecimento do estado ferromagnético metálico e no efeito de magnetoresistência próximo da  $T_c$  nos compostos dopados, ilustrado na fig. 8. No composto primário  $\text{LaMnO}_3$  a ordem é antiferromagnética enquanto que o ferromagnetismo só ocorre a baixas temperaturas ( $T < T_c$ ) para os sistemas com substituições de La por elementos divalentes.

Nas manganites dopadas, fig. 9, criam-se buracos electrónicos, e o electrão  $e_g$  pode mover-se dependendo da configuração de spins. Assim se os spins do Mn não estiverem alinhados, a probabilidade transferência do portador diminui consideravelmente. Para temperaturas abaixo da  $T_c$ , o alinhamento espontâneo dos spins dos Mn deslocaliza os electrões  $e_g$ , resultando na baixa resistividade eléctrica na fase FM. Se a temperatura do composto está próxima ou acima de  $T_c$ , a configuração do spin está desordenada e, portanto, a amplitude de transferência de carga é reduzida. Este efeito leva a um aumento da resistividade eléctrica próximo e acima da  $T_c$ .



**Figura 9** – Esquema de interação de dupla troca no  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  [27].

- a) Composto  $\text{LaMnO}_3$  antiferromagnético
- b) Composto  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  a  $T < T_c$  com os spins paralelos
- c) Composto  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  a  $T \approx T_c$  com os spins desordenados
- d) Composto  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  a  $T \approx T_c$  com aplicação de um campo magnético externo

O alinhamento dos spins pode ser induzido na aplicação de um campo magnético externo  $H$ , quando  $T \approx T_c$ , levando assim a uma diminuição da resistividade, dando origem à magnetoresistência. Esta propriedade permite que se aumenta o nível da transição metal-isolador [26].

### 1.3.3.2 Influência da estrutura e microestrutura nas propriedades

Jonker e Van Santen [12] foram os primeiros a encontrar uma correlação entre a condução eléctrica e o ferromagnetismo em compostos de manganês com estrutura de perovskite, proveniente da ligação indirecta das orbitais  $d$  através de electrões de condução. As

composições das amostras policristalinas estudadas pelos autores situam-se no sistema  $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$  com  $\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr} \text{ e } \text{Ba}$ , e verificaram que só obtinham materiais ferromagnéticos para valores de dopagens intermédias de  $\text{A}$  entre  $0.2 < x < 0.5$ , sendo isoladores ferromagnéticos para  $x=0$ . Estes compostos apresentavam condutividade do tipo metálico abaixo da  $T_c$ . Para cada um dos dopantes,  $\text{Ca}, \text{Sr}$  e  $\text{Ba}$ , conseguiram chegar a valores de  $T_c$  de 270K, 370K e 350K, respectivamente. Concluíram que a adição de um átomo de oxigénio para cada electrão em manganites era o suficiente para criar uma dupla carga. Como resultado final, apresentaram um intervalo de concentração como sendo o intervalo óptimo para uma saturação de magnetização, correspondente a todos os electrões isolados nos iões de manganês com os spins na mesma direcção. Atribuíram a melhor condutividade eléctrica para o intervalo  $0.2 < x < 0.4$  com transferência de electrões dos iões  $\text{Mn}^{3+}$  para  $\text{Mn}^{4+}$ .

Os dois trabalhos de T.Tokura e Urishibara *et al.* [25,27], permitiram observar efeitos de GMR e magnetoestruturais em monocristais de  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  em torno da transição isolante-metal.

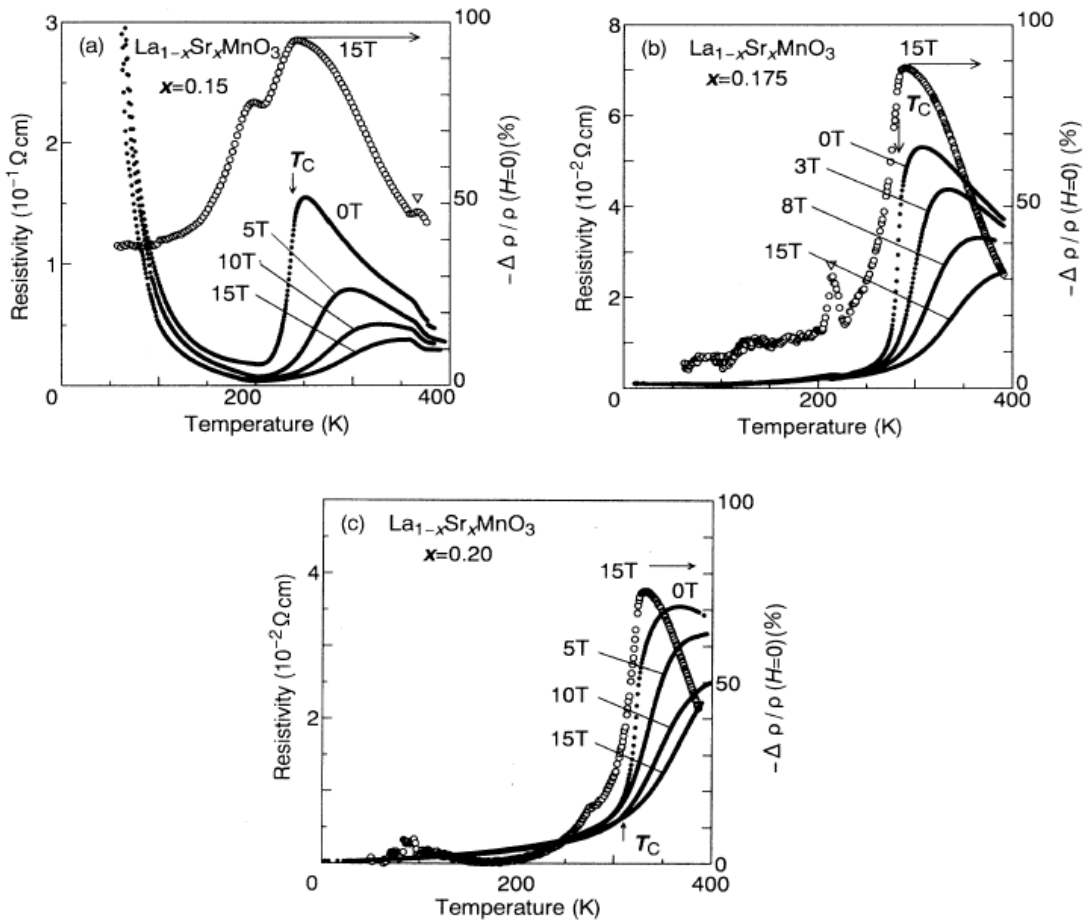
**Tabela 1** – Condições de processamento e resultados obtidos por T.Tokura e Urishibara *et al.* em monocristais para a composição  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$

| [x]   | $T_N$ (K) | $T_c$ (K) | Estrutura    |
|-------|-----------|-----------|--------------|
| 0.00  | 143       | -         | Ortorrômbica |
| 0.05  | 139       | -         | Ortorrômbica |
| 0.10  | -         | 145       | Ortorrômbica |
| 0.15  | -         | 238       | Ortorrômbica |
| 0.175 | -         | 283       | Romboédrica  |
| 0.2   | -         | 309       | Romboédrica  |
| 0.25  | -         | 342       | Romboédrica  |
| 0.3   | -         | 369       | Romboédrica  |
| 0.4   | -         | 371       | Romboédrica  |
| 0.6   | -         | 357       | Romboédrica  |

Os monocristais foram obtidos através do método *Float Zone* (FZ), a partir dos pós precursores de  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SrCO}_3$  e  $\text{MnCO}_3$  previamente moídos durante 1h num moinho de

bolas e calcinados durante 24h a 1200°C e moídos, uma segunda vez, antes do crescimento dos cristais por fusão da mistura em forno e condições adequadas [28].

Através destes estudos os autores conseguiram obter um diagrama de fases, onde associaram as fases electromagnéticas em intervalos de concentração de dopante [25,28]. Chegaram à determinação da temperatura de Néel ( $T_N$ ), da temperatura de Curie e, a nível estrutural, caracterizaram as diferentes estruturas para cada composição, bem como o grupo espacial, tal como indica a tabela 1.



**Figura 10** – Evolução da resistividade com a temperatura para monocristais de sistema  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  ( $x=0.15, 0.175, 0.20$ ) com vários campos magnéticos aplicados. A curva com pontos em círculos representa a magnetoresistência num campo aplicado de 15T [25].

Através dos resultados obtidos, fig.10, observaram que a aplicação do campo magnético tende a alinhar os spins e reduzir o espalhamento da condução dos electrões levando assim à diminuição da resistividade do material quando aplicado um campo magnético. Os

autores observaram também uma magnetoresistência negativa nos monocristais em torno da  $T_c$ .

G. Jeffrey *et al.* [28], produziram cerâmicos, monocristais e filmes finos de  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$  e  $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ . Na preparação dos cerâmicos usaram a via convencional de calcinação dos reagentes de  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$  e  $\text{MnO}_3$ , durante vários dias à temperatura de  $1250^\circ\text{C}$  em ar. Após prensagem dos pós, os compactos, foram densificados por sinterização em ar. Produziram filmes finos com 150 nm de espessura, por deposição química.

Neste trabalho, os autores verificaram que as propriedades de transporte magnéticas e eléctricas eram bastantes equivalentes para os cerâmicos e filmes da mesma composição. Assim, observaram um forte comportamento metálico ferromagnético e uma fraca resistividade em ambos os casos. Afirmam que as diferenças que se podem encontrar derivam da microestrutura, das tensões e da fraca homogeneidade e cristalização do material.

Os valores da temperatura de Curie e de magnetoresistência, MR, obtidos para os materiais são apresentados na tabela 2:

**Tabela 2** – Condições de processamento e resultados obtidos por G. Jeffrey *et al* [28]

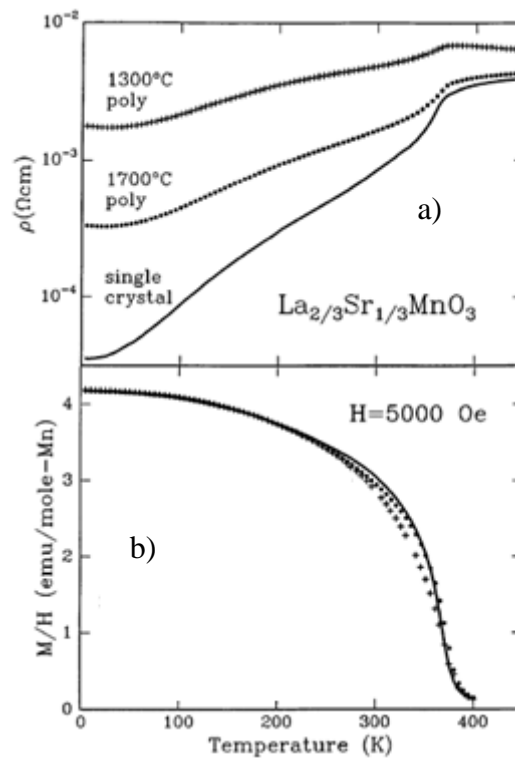
| Material                                       | Amostra  | $T_c$ (K) | MR (%) a $T=T_c$ |
|--|----------|-----------|------------------|
| $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ | filme    | 267       | 250              |
| $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ | cerâmico | 375       | -                |
| $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ | filme    | 360       | 25               |

Os autores verificaram que a MR estava associada aos materiais policristalinos devido à orientação dos domínios. Afirmam que a magnetoresistência em metais é na maioria das vezes positiva mas muitas vezes aparece negativa nos materiais ferromagnéticos. O valor de MR apresentado foi de 25 % para uma substituição de Sr e de 250% para a substituição de Ca. Concluíram que os efeitos de CMR em materiais da composição  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  com menores temperaturas de transições, não são intrínsecos à fase termodinamicamente estável. Certos locais não homogêneos ou não cristalinos nos filmes podem eliminar as transições magnéticas e eléctricas [28].



H. Y. Hwang *et al.* [29] contribuíram para melhorar o conhecimento das propriedades magnetoresistivas na fase ferromagnética, comparando a dependência da magnetoresistência e da magnetização dependente do campo no sistema  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  monocristalino e policristalino. Os monocristais foram processados pelo método de *Float Zone* enquanto que os materiais policristalinos foram preparados pelo método convencional de reacções no estado sólido e sinterizados com duas temperaturas de sinterização, 1300°C e 1700°C, com intuito de comparar o efeito do tamanho de grão e o contacto intragranular. Os DRX apresentaram apenas a fase cristalina de manganite.

A resistividade  $\rho(T)$  para os monocristais e policristais de  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  está ilustrada na fig. 11, onde se pode verificar uma diminuição brusca perto dos 365K associada a transição ferromagnética. Embora existam diferenças da resistividade verificaram que a magnetização era semelhante para as três amostras.



**Figura 11** – a) - Resistividade em função da temperatura  $\rho(T)$  e b) Magnetização em função da temperatura - para uma amostra monocristalina e duas policristalinas da composição  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  sinterizadas a 1300°C e 1700°C [29].

A resistividade foi medida pelo método dos 4 pontos, verificando-se uma diminuição da resistividade perto dos 365K, de acordo com a transição ferromagnética. A resistividade apresentada pelos cerâmicos é maior do que a dos monocristais devido ao espalhamento introduzido pelas fronteiras de grão. No entanto os cerâmicos sinterizados a 1300°C apresentam uma resistividade com uma ordem superior à dos policristais sinterizados a 1700°C, o que foi atribuído ao menor tamanho de grão. Contudo os autores não apresentam qualquer caracterização microestrutural e o tamanho médio de grão para as duas temperaturas de sinterização não é quantificado.

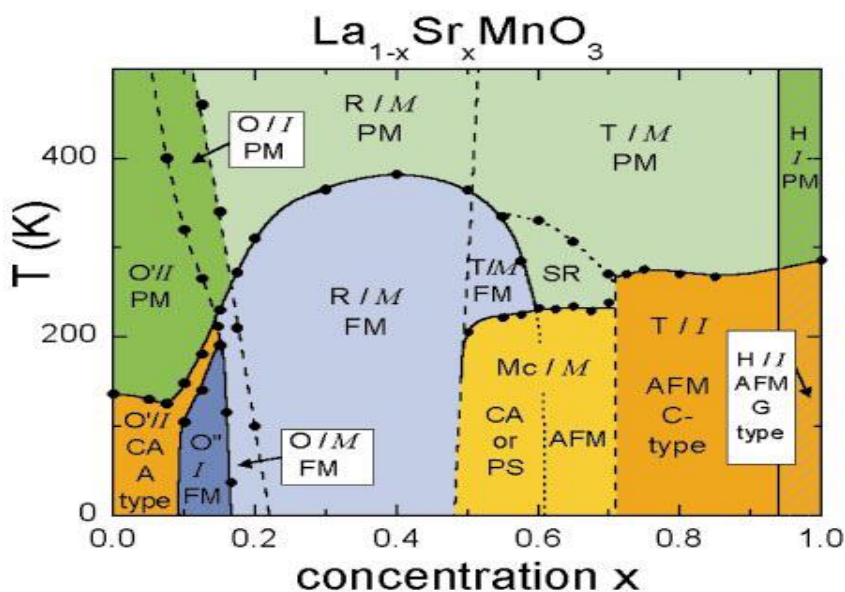
A resposta de magnetização encontrada é característica de um ferromagnético, observando-se um rápido aumento na aplicação de um campo magnético baixo, devido à rotação dos domínios magnéticos, e depois uma saturação na aplicação de campos maiores. Descobriram que a magnetoresistência negativa era devido à eliminação da flutuação dos spins, e que os limites dos domínios magnéticos não dominam o processo de dispersão. Por outro lado, mostraram que a magnetoresistência negativa das amostras policristalinas é dominada pela passagem de spins polarizados entre os grãos, e que o elemento chave observado é uma larga e negativa magnetoresistência para campos fracos e um domínio de rotação magnético na fronteira de grão. Estes fenómenos são bem reforçados pelo elevado grau de polarização de spin nas temperaturas baixas do regime ferromagnético. O facto destas manganites evidenciarem CMR à temperatura ambiente torna-as no grupo mais estudado. [29].

E. Dhahri *et al.* [30] sintetizaram cerâmicos de  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ . O método utilizado foi o método de reacções no estado sólido, com calcinação prévia a 400 °C, durante 4h, seguida de aquecimento a 900°C durante 3 dias. Depois desta primeira etapa de tratamentos térmicos, os pós foram prensados em pastilhas sendo de seguida sinterizados a uma temperatura de 1400°C, durante 2 dias. Os cerâmicos obtidos apresentam apenas a fase da manganite. As medidas magnéticas mostraram que abaixo da  $T_c$  (370K), tabela 3, o material é ferromagnético e acima é paramagnético concordante com as observações de Urishibara. A MR negativa obtida para estes materiais foi de 8% à temperatura ambiente e de 60% a temperatura de 40K, tal como referido na tabela 3 [30].

**Tabela 3** – Resultados obtidos por E. Dhahri *et al.* em cerâmicos de LSMO com  $x=0.5$  [30].

| Material   | T <sub>c</sub> (K) | Mr (%) a T=300K | Mr (%) a T=40K |
|--|--------------------|-----------------|----------------|
| La <sub>0.5</sub> Sr <sub>0.5</sub> MnO <sub>3</sub> | 370                | 8               | 60             |

Com intuito de completar o diagrama proposto por T.Tokura [25], J.Hemberg [31] completou o estudo estrutural, magnético e eléctrico do sistema La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub>, fig.12.



**Figura 12** – Diagrama de fases do LSMO [31]

A partir do diagrama de fases, fig. 12, podemos ter informações detalhadas de:

- **Estrutura cristalina:** ortorrômbica distorcida por JT, O'; ortorrômbica, O; ortorrômbica por orbital ordenada; O''; romboédrica, R; tetragonal, T; monoclinico, Mc e hexagonal, H.
- **Estrutura magnética:** paramagnética, PM; ordem de curto alcance (short-range order), SR; inclinado (canted), CA; antiferromagnético, AFM; ferromagnético, FM; separação de fase, PS
- **Estado electrónico:** isolador, I ou metálico, M [31].

Existem vários métodos para sintetizar manganites e muitos deles são objectivo de estudos por parte da comunidade científica tal como os trabalhos realizados por W.L. Sin *et al.* [32] e U.N. Gupta *et al.* [33]. O primeiro grupo [32] sintetizou LSMO através de um método hidrotermal na presença de um surfactante catiónico de modo a regular a nucleação e o

crescimento dos cristais. O segundo grupo [33] utilizou um novo método com o hidróxido como precursor utilizando apenas duas etapas e baixas temperaturas para obter a fase  $\text{La}_{0.65}\text{Sr}_{0.35}\text{MnO}_3$ . Este processo apresenta o aparecimento da fase de manganite a  $600^\circ\text{C}$  contrariamente ao método convencional que é de  $\sim 900^\circ\text{C}$  [32,33].

O método por co-precipitação foi também investigado por S. W. Ng. *et al* [34], preparando manganites de  $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$  sendo  $\text{A}=\text{Ca}$ ,  $\text{Ba}$  e  $\text{Sr}$ . A preparação destes materiais foi feita através da precipitação de uma solução aquosa com a adição dos precursores. Após a calcinação realizada à temperatura de  $800^\circ\text{C}$ , durante 12h, os materiais prensados foram sujeitos a uma sinterização até  $1200^\circ\text{C}$ , durante 24h. Os sistemas LBMO e LCMO apresentaram uma estrutura ortorrômbica enquanto que para a fase LSMO se detectou uma fase romboédrica.

Os valores da temperatura de Curie, de magnetoresistência e de magnetização por massa (M) estão representados na tabela 4. Verifica-se um valor de magnetização superior para o LSMO comparando com o LBMO. Os autores afirmam que este facto deve-se ao menor tamanho de grão do LBMO, causando assim estados magneticamente desordenados na superfície de grão. Diminuindo o tamanho de grão esses estados magneticamente distorcidos aumentam e portanto os mecanismos de dupla troca diminuem.

**Tabela 4** – Resultados obtidos por W. Ng. *et al* para cerâmicos de composições LSMO, LBMO e LCMO.

| Material                                       | T <sub>c</sub> (K) | Mr (%) a 90K | M (emu.g <sup>-1</sup> ) |
|--|--------------------|--------------|--------------------------|
| $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ | 371                | 14.5         | ±4                       |
| $\text{La}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{MnO}_3$ | 343                | 18.1         | ±2.5                     |
| $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ | 224                | 14.5         | -                        |

Os valores de magnetoresistência obtidos são negativos, no entanto, não é possível compará-los com os trabalhos anteriores, uma vez que a medição foi para valores de temperaturas diferentes.

Anulekha Dutta *et al.* [35], estudaram o efeito do tamanho de partícula de pós nas propriedades de transporte e magnéticas em manganites de composição  $\text{La}_{0.875}\text{Sr}_{0.125}\text{MnO}_3$ . Os materiais foram preparados através do método sol-gel, e para

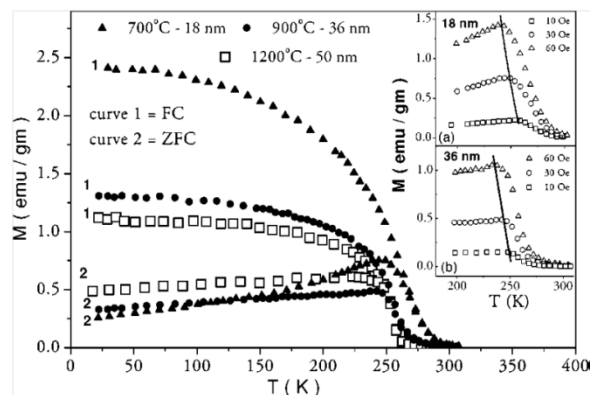
diferentes temperaturas de sinterização obtiveram amostras com  $G=18\text{nm}$ ,  $36\text{nm}$  e  $50\text{nm}$  [35]. Observaram que com a redução do tamanho de partícula ocorre um aumento da  $T_c$  e da magnetização, fig. 13, e uma diminuição da resistividade. Os valores da magnetoresistência apresentado pelos pós nanocristalinos são muito maiores quando comparados com o valor do cerâmico e do monocristal.

Segundo os autores estes resultados podem ser explicados assumindo uma contribuição isolante das fronteiras de grão, quando diminui o tamanho de grão. Esta formação das fronteiras de grão origina quebras de ligações à superfície, causando uma diminuição no valor da magnetização. Os valores obtidos para cada amostra encontram-se na tabela 5.

**Tabela 5** – Valores obtidos para os pós nanocristalinos  $\text{La}_{0.875}\text{Sr}_{0.125}\text{MnO}_3$ .

| T (°C) | Tamanho de partícula (nm) | $T_c$ (K) | MR (%) a $T=77\text{K}$ |
|--------|---------------------------|-----------|-------------------------|
| 700    | 18                        | 268       | 1.5%                    |
| 800    | 36                        | 257       | 3%                      |
| 900    | 50                        | 253       | 5%                      |

\* Monocristal –  $T_c=180\text{ K}$  Cerâmico –  $T_c=190\text{K}$

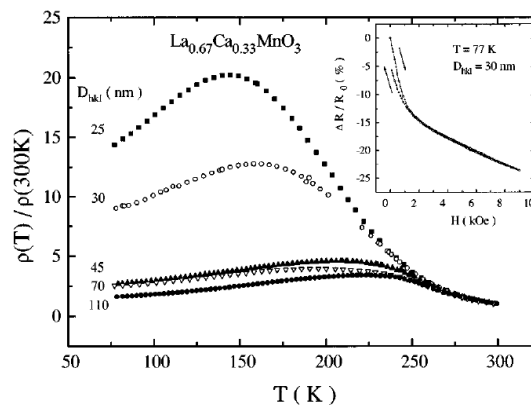


**Figura 13** – Evolução da magnetização das amostras da composição  $\text{La}_{0.875}\text{Sr}_{0.125}\text{MnO}_z$  a diferentes  $T_s$  [35].

R. D. Sánchez *et al.* [36] estudaram o efeito do tamanho de partícula em cerâmicos de  $\text{La}_{0.63}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ , processados pelo método sol-gel e descobriram que a magnetização e a  $T_c$  diminuía com a diminuição do tamanho de partícula, tabela 6, contrariamente à magnetoresistência que permanece quase inalterada. O aumento da resistividade para menores valores de tamanho de partícula pode resultar, segundo os autores, devido a uma componente amorfa e um menor teor de oxigênio, fig.14 [36].

**Tabela 6** – Valores obtidos para as amostras  $\text{La}_{0.63}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$  processados por R. D. Sánchez *et al.*

| T (°C) | Tamanho de partícula (nm) | T <sub>c</sub> (K) | M (emu/g) |
|--------|---------------------------|--------------------|-----------|
| 540    | 20±5                      | 240                | ±30       |
| 600    | 25±6                      | 235                | ±60       |
| 700    | 30±7                      | 240                | ±70       |
| 800    | 45±10                     | 250                | ±75       |
| 900    | 70±30                     | 250                | ±80       |
| 100    | 110±40                    | 250                | ±85       |



**Figura 14** – Resultados da evolução da taxa de  $\rho(T)/\rho(300K)$  em função da temperatura obtidos por R. D. Sánchez *et al.* [36].

Sujoy Roy *et al* [37], investigaram também a influência do tamanho de pós nanométrico nas propriedades estruturais e magnéticas da manganite de composição  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ . Os pós com diferentes tamanhos de partículas, variáveis entre 8 e 53 nm de tamanho médio foram caracterizados estrutural e magneticamente.

Neste trabalho os autores verificaram que o volume da célula unitária aumentava com a diminuição do tamanho de grão. Observaram que as propriedades magnéticas aumentavam da superfície para o interior e apresentavam uma dependência logarítmica do tamanho de grão. Deste estudo pode-se, por isso, concluir que a superfície desempenha um papel fundamental nas propriedades dos cerâmicos.

Apesar da investigação destes autores centrar-se na influência das partículas dos pós no processamento e nas propriedades eléctricas e magnéticas, não são referidos estudos sobre o efeito da variação do tamanho de grão nas amostras sinterizadas.

Neste contexto, Hueso *et al.* [38], estudou uma relação semelhante entre a  $T_c$  e o tamanho de partícula em amostras nanocristalinas e do tamanho de grão de um cerâmico, ambos de composição  $\text{La}_{0.63}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ , onde conseguiram ajustar a magnetoresistência colossal (CMR), tabela 7. As amostras nanocristalinas foram obtidos por um método de sol-gel, com tratamento térmico a  $1100^\circ\text{C}$  durante 6h, enquanto que o cerâmico foi obtido por um processo de reacção no estado sólido à temperatura  $1300^\circ\text{C}$  durante 100h.

Os estudos de magnetização, verificaram que quanto menor era o tamanho de grão, menor era a componente ferromagnética do material com o aumento da temperatura, e assim, menor a  $T_c$ . No entanto, o valor da  $T_c$  ( $\sim 275\text{K}$ ) mantém-se praticamente igual para todas as amostras independentemente do tamanho de grão.

O aumento da influência das fronteiras com a diminuição do tamanho de grão promove um aumento na magnetoresistência por efeito de túnel que inibe, consequentemente, a resposta intrínseca do material que causa a CMR. Verificaram que o aumento do tamanho de grão permitia aumentar o intervalo de MR.

**Tabela 7** – Valores obtidos para as amostras  $\text{La}_{0.63}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$  processados por Hueso *et al.* [38].

| Ts                   | T              | Tamanho de partícula/grão | MR (%) a $\approx 275\text{K}$ |
|----------------------|----------------|---------------------------|--------------------------------|
| 800 °C-6h            | Nanopartículas | 95 nm                     | -                              |
| 900 °C-6h            | Nanopartículas | 150 nm                    | -                              |
| 1000 °C-6h           | Nanopartículas | 250 nm                    | 5                              |
| 1100 °C-6h           | Nanopartículas | 0.5 $\mu\text{m}$         | 15                             |
| 1300 °C mais de 100h | Cerâmico       | 20 $\mu\text{m}$          | 30                             |

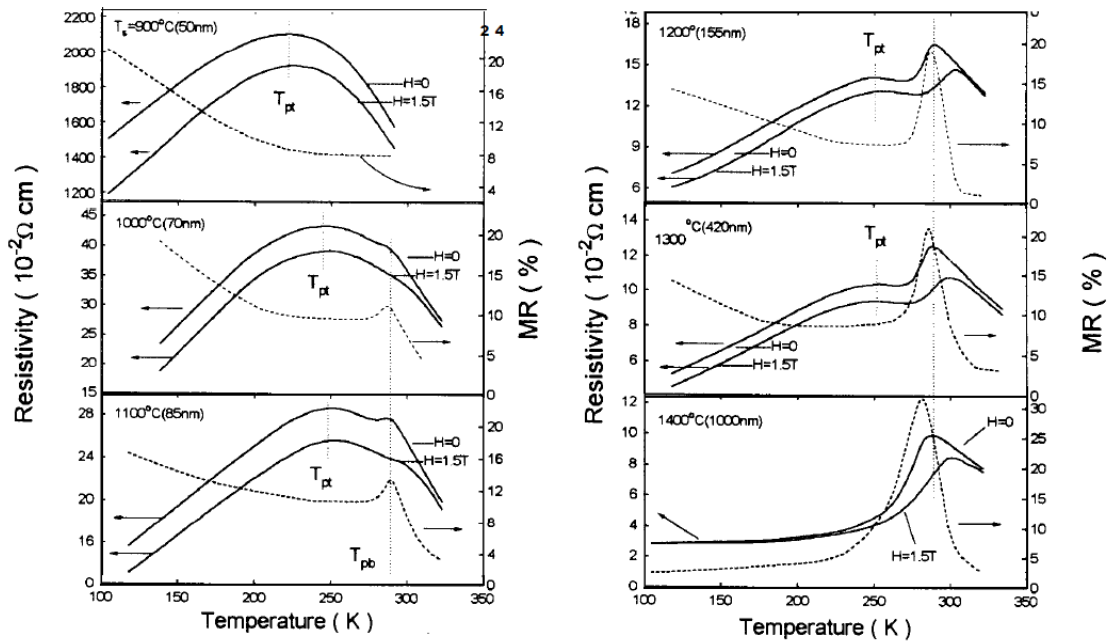
O tamanho de grão pode assim desempenhar um papel importante no desenvolvimento de sensores magnetoresistivos, uma vez que permitem medir resposta numa larga escala de temperaturas.

Ning Zhang *et al.* [39] investigaram as propriedades de transportes de manganites policristalinas de  $\text{La}_{0.83}\text{Sr}_{0.17}\text{MnO}_z$ . Estes cerâmicos foram preparados através de um

método de sol-gel, e sinterizados a diferentes temperaturas entre 800 e 1400°C para obter materiais policristalinos com diferentes tamanhos de grão, tabela 8.

**Tabela 8** – Resultados obtidos Ning Zhang *et al.* para materiais policristalinos de composição  $\text{La}_{0.83}\text{Sr}_{0.17}\text{MnO}_z$ .

| Ts (°C) | G (nm) |
|---------|--------|
| 900     | 50     |
| 1000    | 70     |
| 1100    | 85     |
| 1200    | 155    |
| 1300    | 420    |
| 1400    | 1000   |



**Figura 15** – Evolução da resistividade com a temperatura, num campo nulo e outro a  $H=1.5$  T para amostras com  $T_s=900^\circ\text{C}$ ,  $1000^\circ\text{C}$ ,  $1100^\circ\text{C}$ ,  $1200^\circ\text{C}$ ,  $1300^\circ\text{C}$  e  $1400^\circ\text{C}$ , bem como a correspondente MR [39].

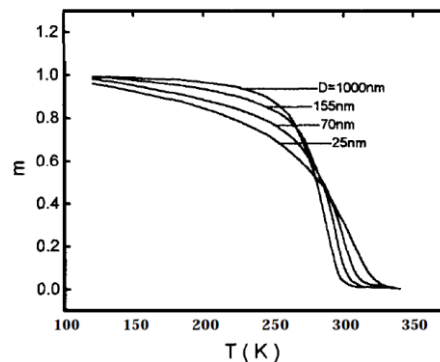
Pela fig. 15, verifica-se que com o crescimento do grão, as propriedades eléctricas variam. Explicam que a resistividade depende principalmente do tamanho de grão e da densificação. Com aumento da temperatura de sinterização, o tamanho de grão e a



densificação aumentam, levando a uma diminuição da resistividade. Os investigadores indicam que um menor tamanho de grão permite uma maior resistência por efeito de túnel. Assim, quando o grão cresce, a resistência por efeito de túnel diminui, levando a ocorrer um transporte intrínseco. Concluíram que existiam nas amostras efeitos de magnetoresistência por efeito de túnel interfacial GMR e CMR intrínseca, em concordância com os resultados obtidos por Sujoy Roy *et al.*

Verificaram que com o aumento de tamanho de grão, o efeito da GMR desaparece gradualmente, melhorando o efeito da CMR. Com este fenómeno, conclui-se que a GMR é fortemente dependente do tamanho de grão e relacionada com as propriedades e interfaces dos grãos, fig. 15. Outra influência centra-se na diferença da configuração de magnetização na superfície dos grãos e nos grãos mais interiores.

Observaram ainda que a  $T_c$  de  $\sim 275\text{K}$  para  $1000\text{nm}$ , aumentava continuamente com a diminuição do tamanho de grão sendo  $T_c > 300\text{K}$  para  $25\text{nm}$ . Este facto é ilustrado na fig. 16, onde a componente ferromagnética aumenta com a temperatura à medida que o tamanho de grão aumenta.



**Figura 16** – Evolução da magnetização das amostras da composição  $\text{La}_{0.83}\text{Sr}_{0.17}\text{MnO}_z$  a diferentes temperaturas de sinterização [39].



## II - Procedimento experimental





## 2.1 – Produção das amostras cerâmicas

Na realização deste trabalho teórico e prático, foram desenvolvidos uma série de procedimentos e caracterizações experimentais com o propósito de obter materiais cerâmicos com densidade elevada e relacionar as suas características estruturais e microestruturais com as propriedades das amostras.

### 2.1.1 Preparação das composições

Utilizou-se o método de síntese por reacção no estado sólido, a partir de precursores de alta pureza (óxidos e carbonatos com pureza igual ou superior a 99,99%) que serão posteriormente misturados nas proporções requeridas.

Na preparação das composições utilizaram-se os seguintes reagentes:

**MnO<sub>2</sub>** - Marca Alfa Aesar, Manganese (IV) oxide, Puratronic®, 99.997% (metals basis)

**La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>** – Marca Sigma-Aldrich, Lanthanum oxide, 99,99%

**SrCO<sub>3</sub>** - Marca Alfa Aesar, Strontium carbonate, Puratronic®, 99.994% (metals basis)

Foram calculadas as respectivas massas de reagentes para a obtenção de cada composição do sistema La<sub>x</sub>Sr<sub>1-x</sub>MnO<sub>3</sub>, listada na tabela 9, do diagrama de fase da fig. 12.

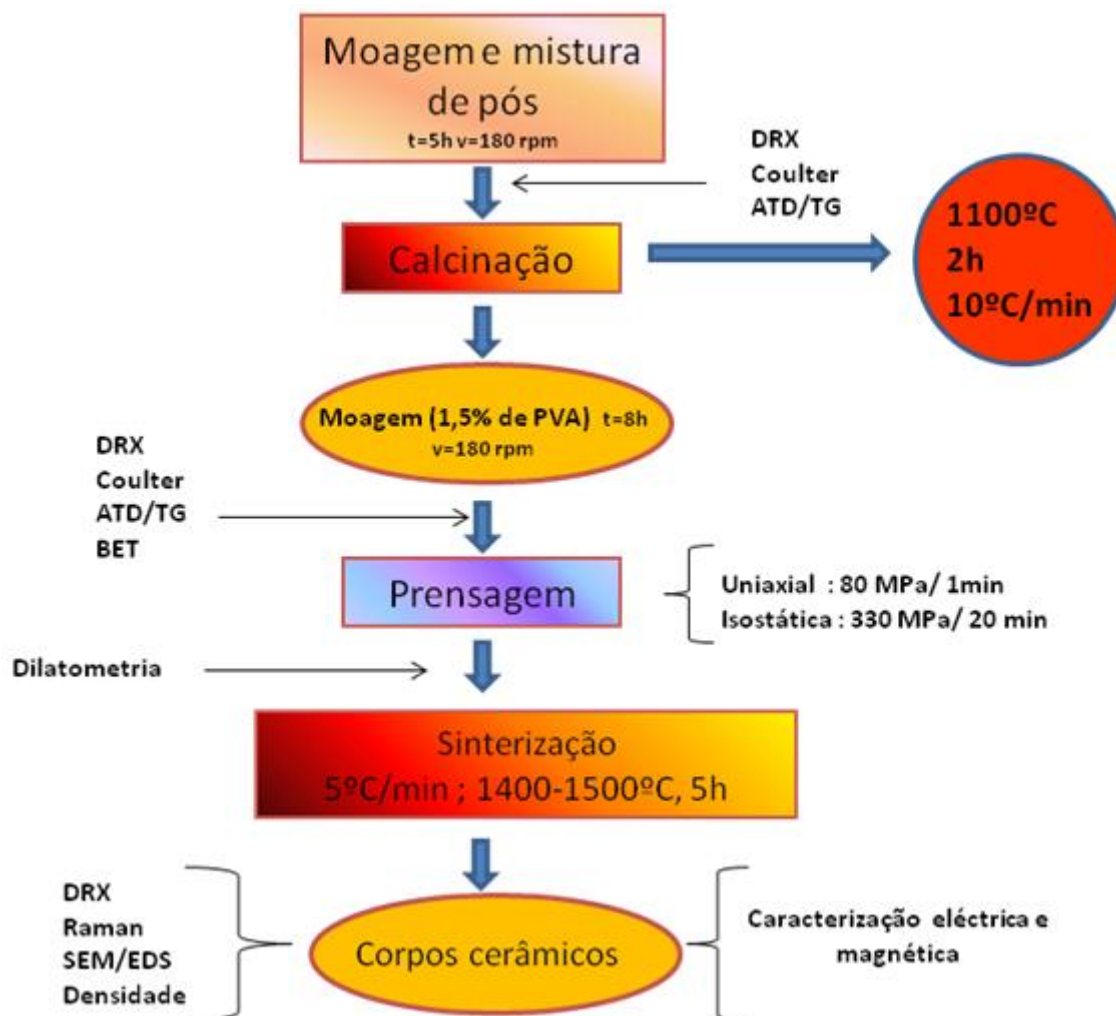
**Tabela 9** – Sistemas de La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub>

estudados:

| Composição   | Designação          |
|--|---------------------|
| La <sub>0.8</sub> Sr <sub>0.2</sub> MnO <sub>3-δ</sub> | LSMO <sub>0.2</sub> |
| La <sub>0.7</sub> Sr <sub>0.3</sub> MnO <sub>3-δ</sub> | LSMO <sub>0.3</sub> |
| La <sub>0.6</sub> Sr <sub>0.4</sub> MnO <sub>3-δ</sub> | LSMO <sub>0.4</sub> |
| La <sub>0.5</sub> Sr <sub>0.5</sub> MnO <sub>3-δ</sub> | LSMO <sub>0.5</sub> |

A mistura das suspensões foi realizada em etanol, num moinho de bolas planetário (Retch PM 400), numa cuba de Teflon com bolas de zircónia de diferentes tamanhos de forma a obter-se uma mistura relativamente homogênea dos componentes. O tempo de moagem foi

de 5h para uma velocidade de 180 rpm. De seguida, secaram-se as suspensões numa estufa a 90°C, durante 12h. O procedimento experimental está ilustrado na figura 17.



**Figura 17** – Fluxograma representativo do procedimento experimental.

### 2.1.2 Calcinação

Depois da caracterização granulométrica do pó obtido ser caracterizado, foram escolhidas as condições adequadas de calcinação recorrendo à análise térmica diferencial e gravimétrica e à difracção de raios-X. O objectivo desta etapa é a eliminação dos carbonatos e a síntese da fase perovesquítica com variação do ciclo de calcinação (diferentes temperaturas, tempos e velocidades de aquecimento). O pó foi calcinado em cadinhos de alumina e com

um ciclo térmico seleccionado de velocidade de aquecimento de 10°C/min até à temperatura de 1100°C, e patamar de 2 h.

### **2.1.3 Segunda moagem**

Para tornar o pó mais reactivo, e realizou-se uma segunda moagem em etanol no moinho de bolas a uma velocidade de 180 rpm durante 8 h. Foi adicionada uma quantidade de álcool polivinílico (PVA) (1.5% p/p), para facilitar a prensagem posterior dos alvos. Depois de secar a mistura, passou-se o pó resultante numa tela de Nylon de 63 µm.

### **2.1.4 Conformação**

A conformação é feita primeiramente por prensagem uniaxial de modo a obter pastilhas de diâmetro de 10 mm e com espessura de  $\pm 3.5$  mm, com uma pressão  $P=80$  MPa (pressão seleccionada com um testes realizados previamente, descritos no ponto 3.1.2. ). Seguiu-se uma etapa de prensagem isostática, para obter amostras em verde com um bom empacotamento mais uniforme e maior densidade em verde. Para isso, colocaram-se as pastilhas obtidas por prensagem uniaxial numa luva polimérica, fig.18, onde se efectuou vácuo e posteriormente foram inseridas na prensa isostática, (Stansted Fluid Power Ltd), exercendo uma pressão,  $P=330$  MPa, durante 20 min.

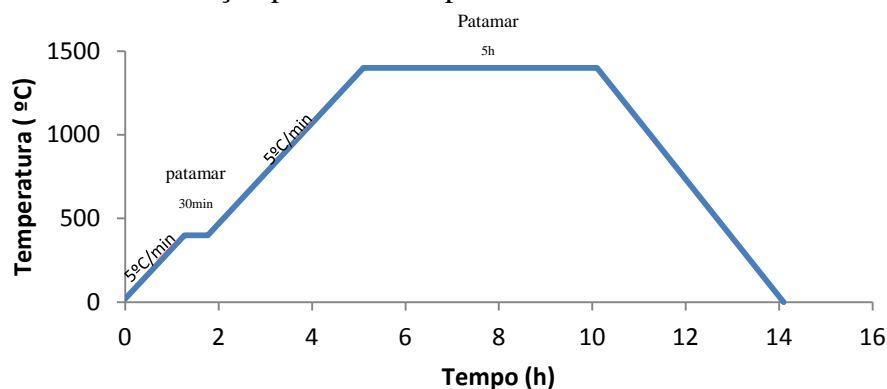


**Figura 18** – Pastilhas cerâmicas na luva polimérica usada para a pressagem isostática.

### **2.1.5 Sinterização**

A sinterização foi realizada num forno tubular horizontal, em atmosfera de ar, a temperaturas previamente definidas, para otimizar a densificação. As amostras foram colocadas num suporte de alumina revestido com uma folha de platina, visto se ter verificado uma reacção da amostra com o suporte de alumina a temperaturas elevadas.

A sinterização foi realizada a uma velocidade de aquecimento de 5°C/min, até temperaturas variadas entre 1400 e 1500°C, e patamar de 5h à temperatura máxima. Na fig. 19 está ilustrado o ciclo de sinterização para uma temperatura máxima de 1500°C.



**Figura 19** – Evolução da temperatura com o tempo para uma temperatura máxima de 1400°C – Ciclo de sinterização

## 2.2 Medidas de densidade

As densidades das pastilhas em verde foram determinadas com medidas geométricas das dimensões, sendo a pastilha uma amostra cilíndrica, através da equação:

$$\rho = \frac{m}{V} \quad (3)$$

As densidades das pastilhas sinterizadas foram determinadas através do método de Arquimedes usando etilenoglicol ( $C_2H_6O_2$ ) como líquido imersor. O valor da densidade é calculado através da equação seguinte,

$$\rho = \frac{P_i}{P_i - P_l} \times \rho_l \quad (4)$$

Onde  $P_i$  é o peso em ar,  $P_l$  o peso da amostra imersa no líquido,  $\rho_l$  é a densidade do líquido,  $\rho_l = 1.1 \text{ g/cm}^3$ .

## 2.3 Análises térmicas

### 2.3.1 Análise térmica diferencial e gravimétrica (ATD/TG)

Utilizou-se a ATD/TG para estudar a sequência das reacções que ocorrem no sistema e estabelecer a melhor temperatura de calcinação do material.



A ATD é a técnica em que um material a analisar e o material de referência são submetidos a uma programação controlada de temperatura, permitindo registar a diferença de temperatura entre este e o material de referência durante o aquecimento.

No decorrer do aquecimento as temperaturas da amostra e da referência mantêm-se iguais até que ocorra alguma alteração química ou física na amostra. Se a reacção for endotérmica, a amostra irá absorver calor, ficando por um curto período de tempo, com uma temperatura inferior à da referência. Do mesmo modo, se a reacção for exotérmica a temperatura da amostra será temporariamente mais elevada do que a temperatura de referência.

Estas alterações na amostra irão fornecer um gráfico com uma curva onde as reacções ocorridas estarão na forma de picos.

Por outro lado a termogravimetria (TG) é a técnica na qual a variação da massa de uma substância é medida em função da temperatura quando é submetida a uma programação controlada, fornecendo assim as perdas de massa da amostra em estudo.

O equipamento utilizado foi o equipamento Differential Thermal Analysis (DTA) - Thermogravimetry (TGA) - LABSYS “Labsys” do DECV, com velocidade de aquecimento de 10°C/min, até à temperatura de 1200°C.

### **2.3.2 Análise dilatométrica**

Para medir as variações de comprimento da amostra em função da temperatura, de modo a estabelecer as condições do ciclo de sinterização, foi realizada uma análise dilatométrica. Esta técnica consiste na quantificação das variações dimensionais que sofre uma amostra quando submetida a um ciclo térmico definido, permitindo caracterizar a retracção linear atribuída à densificação durante a sinterização. O equipamento utilizado foi o BÄHR – DIL801L Dilatometer do DECV, com uma velocidade de aquecimento de 10°C/min, até à temperatura de 1400°C.

Para evitar que a reacção da amostra com aos apoios de alumina, e posterior contaminação, utilizou-se folha de platina no contacto entre a amostra e o suporte.

Procedeu-se ao cálculo da densidade relativa das amostras tendo em atenção que assumindo uma retracção isotrópica a densidade  $D$  é calculada a partir da retracção linear

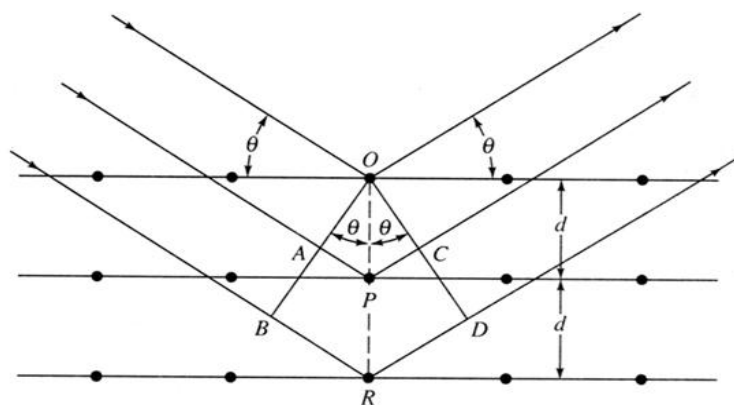
$$D = \frac{D_0}{(1-y)^3} \quad (5)$$

## 2.4 Caracterização cristalográfica, morfológica e microestrutural

### 2.4.1 Difracção de raios-X

A difracção de raios-X (DRX) foi o principal método usado para investigar a estrutura das fases cristalinas presentes nos pós calcinados e sinterizados. Segundo a lei de Bragg, quando um feixe de raio-X incide num cristal e encontra uma família de planos paralelos entre si, fig. 20, e separados por uma distância  $d$ , ocorre uma interferência construtiva entre os raios difractados. Isto acontece se a diferença do caminho óptico for igual a um número inteiro de comprimentos de onda, ou seja:

$$2d \sin\theta = n\lambda \quad (6)$$



**Figura 20** – Relação entre a lei de Bragg com a difracção de raios-X.

Quando o material é exposto aos raios-X de um comprimento de onda específico, as camadas de átomos difractam os raios e produzem um padrão de picos que é característico da estrutura cristalina do material.

Neste trabalho as medidas de DRX foram realizadas à temperatura ambiente no equipamento X-ray diffractometer (Rigaku, CuK $\alpha$  radiation, Geigerflex C/max- C series). As medidas de DRX foram realizadas na forma de pó, em amostras previamente moídas. O varrimento foi feito entre 10° até 80°, com uma velocidade de goniómetro de 3°/min e modo de varrimento contínuo. A ampola de raios-X é de cobre e a radiação K $\alpha$ =1,54056.

#### 2.4.2 Área de superfície específica (ASE) e distribuição granulométrica

A medida da área de superfície específica de um sólido, teoria proposta por Brunauer, Emmett e Teller conhecida como *BET*, descreve a adsorção física dos gases em superfícies sólidas. As forças activas na condensação das moléculas de gases já adsorvidas em uma camada são as responsáveis pela energia de ligação entre as múltiplas camadas adsorvidas. O aumento da adsorção física dos gases nos sólidos ocorre com a diminuição da temperatura e com o aumento da pressão. As amostras são aquecidas para eliminação da humidade e posteriormente arrefecidas, e alimentadas pelo gás a ser adsorvido a uma temperatura fixa e pressão parcial variável. Os dados das curvas de adsorção são tratados e analisados para a determinação da área de superfície específica.

A partir do valor da área de superfície específica obtido é possível a determinação do tamanho médio das partículas do material utilizando a equação seguinte, considerando a morfologia das partículas esféricas.

$$D = 6 / (\rho \cdot S) \quad (7)$$

Onde D é diâmetro médio da partícula ( $\mu\text{m}$ ),  $\rho$  é densidade teórica do material ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ), S é área específica da partícula ( $\text{m}^2/\text{g}$ ).

Os pós em estudos foram desgaseificadas a  $200^\circ\text{C}$  durante cerca de 14 horas, onde a área superficial específica e os tamanhos de poros foram determinados através da adsorção e dessorção de gás azoto num equipamento BET Micromeritics-Gemini.

Por fim, para se obter a distribuição granulométrica dos pós, utilizou-se o Coulter Fluid Moldule (LS). O método não é sensível à forma das partículas, sendo os resultados expressos em termos do diâmetro equivalente de uma partícula esférica. Este método é rápido no entanto pode originar erros, uma vez que quando duas partículas passam pelo tubo, ele pode lê-las como uma só.

#### 2.4.3 Microestrutura

O microscópio electrónico de varrimento (SEM, *Scanning Electron Microscopy*), possibilita a observação e o registo de imagens detalhadas da morfologia dos grãos. Nesta

técnica, um feixe de electrões atravessa uma coluna de vácuo e incide, de forma oblíqua, na superfície da amostra. À medida que o feixe vai varrendo a amostra ele sofre modificações de acordo com as variações da superfície. Os processos de interacção dos electrões com a amostra podem ser:

- Dispersão e difracção de electrões;
- Emissão de electrões secundários;
- Emissão de fotões;
- Absorção e perdas de energia de electrões;
- Excitação de fonões e outros.

Cada um destes efeitos pode ser utilizado para formar uma imagem, desde que exista um detector apropriado para converter o efeito observado num sinal eléctrico.

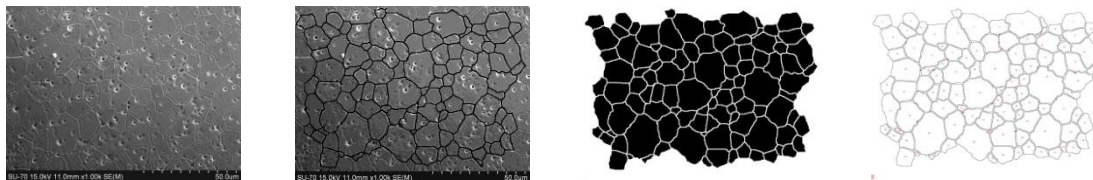
Utilizou-se o SEM da marca Hitachi, S-4000 (SEM / EDS) do DECV. O sistema de espectroscopia por dispersão de energia, (EDS, Energy Dispersive Spectroscopy) incorporado no SEM permite determinar a composição química das fases, por meio da emissão de raios-X.

Com intuito de se obter informação relativamente à microestrutura e obter uma análise química das fases do material sinterizado, procedeu-se inicialmente à montagem e polimento das superfícies das amostras sinterizadas, seguido de ataque térmico. O polimento foi feito inicialmente com papel de carboneto de silício da marca BuehlerMet® II, e com telas e pasta de diamante de 6 e 1  $\mu\text{m}$ .

Para a realização do ataque térmico as pastilhas são aquecidas até uma temperatura de 100°C abaixo da temperatura de sinterização, com patamar de 10 min a essa temperatura. Este processo permite revelar as fronteiras de grão das amostras para posterior análise em SEM.

As medidas de tamanho de grão foram feitas através do programa Image J, como se pode visualizar na figura 21. A primeira constitui em etapa é realçar as fronteiras de grão, com uma caneta preta, de modo a poder fazer um contraste da imagem obtendo-se apenas os grãos cuja área se quer calcular. Após esta etapa temos de fazer um inverso na cor com as funções ‘make binary’ e ‘invert’. Tendo já a imagem tratada, temos de calcular a diferença de escala na imagem de SEM, e introduzir esse valor na ‘set scale’ na janela ‘analyze’. Após estes processos, podemos fazer o calculo das áreas dos grãos, cmo as funções do programa ‘analyse particles’ -> ‘Outlines’-> summarizes -> ‘display results’. Obtemos

assim uma tabela das áreas de cada grão que, assumindo que os grãos são esféricos, possibilita o cálculo do tamanho médio de grão ( $G$ ), pela equação  $G = \sqrt{\left(\frac{A \cdot 4}{\pi}\right)}$ .



**Figura 21** – Evolução das imagens microestruturais usada na medição do tamanho de grão.

## 2.5 Medidas de Espectroscopia Raman

Quando um sistema sofre a colisão de um fóton, sem ser absorvido mas sim disperso, é chamado de dispersão. Esta dispersão pode ser elástica (Rayleigh) ou inelástica (Raman), quando ocorre transferência de energia entre o fóton e o sistema.

O efeito Raman é por isso descrito como o espalhamento inelástico de luz pela matéria, com isso, pode haver um aumento ou diminuição na energia de rotação ou vibração do centro dispersivo. De acordo com a teoria clássica, isto ocorre sempre que uma onda electromagnética interage com os modos normais de vibração de um determinado material. Habitualmente, a espectroscopia Raman é importante para fornecer informação na excitação de rotação e de rede nas propriedades de transporte [24]. A espectroscopia de Raman permite uma caracterização estrutural e química dos alvos, como também verificar os modos vibracionais das ligações do material.

Neste trabalho os espectros foram adquiridos através do Espectroscópio Raman do Instituto de Física dos Materiais da Universidade do Porto (IFIMUP). A espectroscopia foi realizada à temperatura ambiente com um laser de luz verde com um comprimento de onda de 514.5 nm num intervalo de 200 a 1200 $\text{cm}^{-1}$ .

## 2.6 Caracterização eléctrica e magnética

### 2.6.1 Medidas magnéticas

As medidas magnéticas foram realizadas no Departamento de Física da Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, para as amostras de  $\text{Sr}=0.2$ , sinterizadas a diferentes temperaturas. Pretendem-se investigar o efeito da microestrutura, nomeadamente o efeito de tamanho de grão nas propriedades magnéticas.

O equipamento utilizado foi o magnetómetro SQUID (*Superconducting Quantum Interference Device*) do IFIMUP.

De forma a obter, para a amostra magnética, parâmetros como a temperatura de Curie ( $T_c$ ), temperatura de Curie-Weiss ( $\theta$ ), foram realizadas medidas de magnetização acima da temperatura ambiente, uma vez que a transição do estado ferromagnético-paramagnético para  $x=0.2$  está acima dos 300K.

Para este efeito, foi observada a variação da magnetização com a temperatura, com um baixo campo aplicado, tendo sido realizados as seguintes sequências de medidas de magnetização:

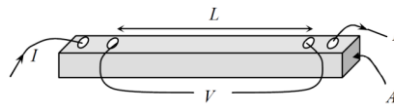
- a amostra foi arrefecida sem campo magnético aplicado,  $H=0$  Oe (Zero Field Cooling – ZFC), até uma temperatura de 5K, sendo posteriormente aplicado um campo magnético e medida a magnetização de 5 até 370K. Outra sequência consistiu na medição da magnetização quando a amostra foi arrefecida na presença de um campo magnético, (Field Cooling - FC), até à temperatura de 5K, sendo seguidamente medida a magnetização com a aplicação de um campo magnético constante ( $H=2$ Oe) na mesma gama de temperaturas. Obtiveram-se também valores de magnetização de saturação, através de um gráfico magnetização  $M$  em função do campo magnético  $H$ , extrapolando para  $H \rightarrow \infty$ , o valor de  $M$ .

## **2.6.2 Medidas de resistividade e magnetoresistência**

O método mais simples para se medir a resistência eléctrica em qualquer material consiste em aplicar uma corrente eléctrica e medir a diferença de potencial causada pela passagem da mesma. Portanto, quando se fala em medir resistência eléctrica, na realidade, o que se mede é a diferença de potencial durante a passagem de uma corrente eléctrica.

O método das quatro pontas (*Four Point Probe Method*) é o método mais comum para medir a resistividade de materiais. Esta técnica, como o próprio nome indica, implica usar quatro pontas igualmente espaçadas para determinar a resistividade de um material. Duas das pontas (exteriores) são usadas para injectar corrente enquanto que as restantes (interiores) medem a diferença de potencial.

Na montagem das amostras utilizou-se uma base de alumina, onde se colou a amostra com um verniz (*VGE-7031 Varnish*). Foram então feitas conexões na amostra como ilustra a fig.22.



**Figura 22** – Ilustração da montagem das medidas de magnetoresistência.

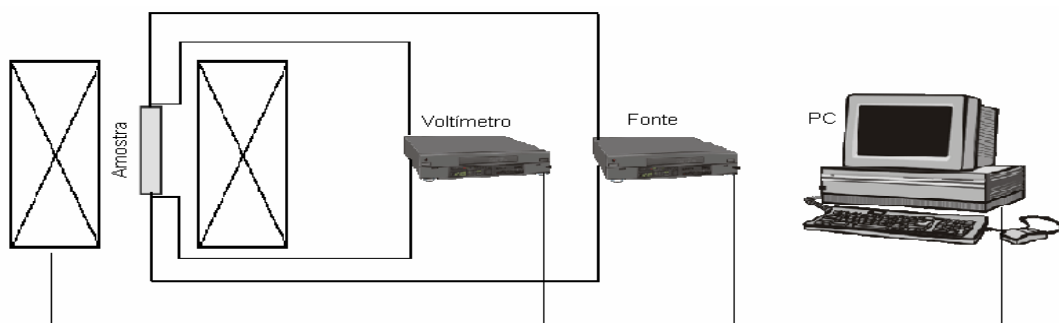
Nesta configuração, uma corrente conhecida  $I$  é aplicada nos terminais externos da amostra, fig. 22, e a diferença de potencial  $\Delta V$  gerada nos terminais internos é medida. Com este procedimento a resistência eléctrica dos contactos e dos fios de medida é eliminada na medida da tensão  $\Delta V$ . A resistência eléctrica do trecho  $L$  da amostra pode ser calculada então pela lei de Ohm ( $R = \Delta V / I$ ). Para obtermos finalmente a resistividade eléctrica  $\rho$  da amostra precisamos levar em conta os factores geométricos da amostra [40]:

$$\rho = RA/L \quad (8)$$

onde  $L$  é a distância entre os contactos de tensão e  $A$  a área da secção recta perpendicular ao fluxo de corrente.

Em materiais magnetoresistivos a resistividade pode variar quando é aplicado um campo magnético uma vez que a diferença de potencial depende desse mesmo campo.

Para aplicar corrente eléctrica foi usada uma fonte de corrente (*Keithley 6221 AC and DC*). A diferença de potencial foi medida por um nanovoltímetro (*Agilent 34420*). O campo magnético externo é aplicado por um sistema de magnetos permanentes, modelo (*MM-1000-52 Magnetic Solutions*), fig. 23. Estes magnetos criam um campo máximo de 1.0 Tesla e permitem variar a direcção de magnetização. As medidas foram realizadas em vácuo controlado por uma bomba (*vacuubrand MD 1 VARIO-SP*).

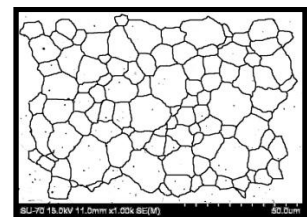
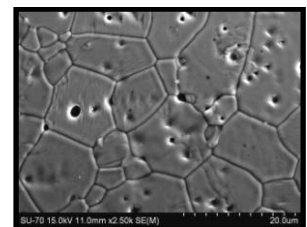
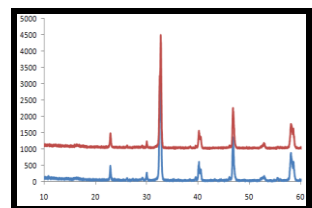


**Figura 23** - Diagrama da montagem experimental utilizada para fazer as medidas de magnetoresistência.





### III - Resultados



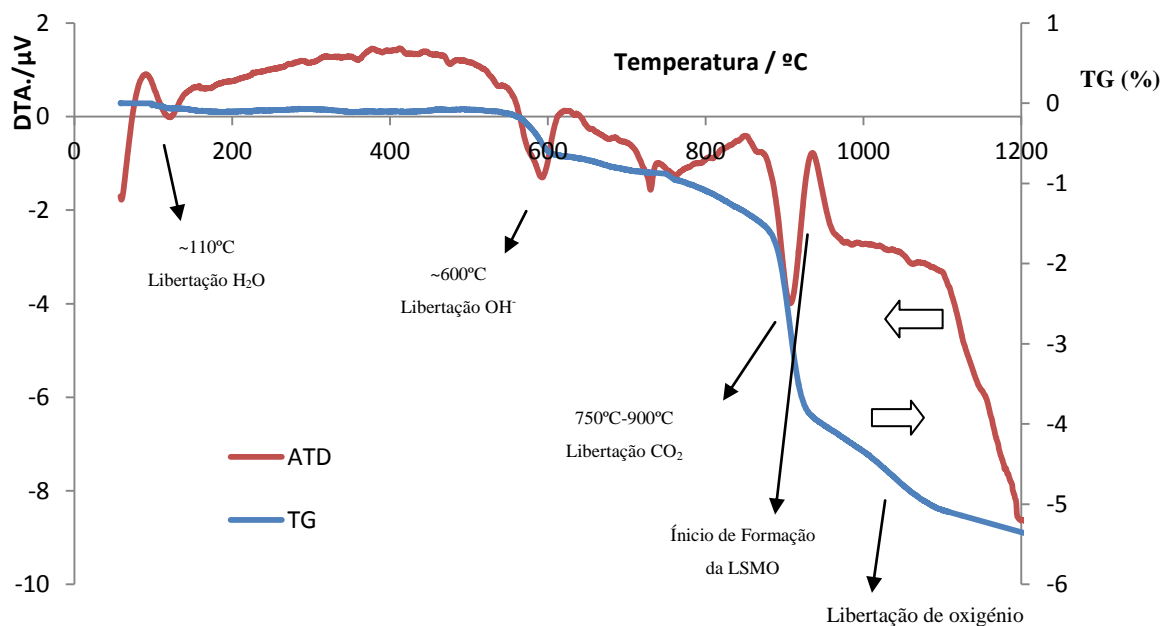


### 3.1 – Estudo das condições de síntese térmica da composição $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$

No sistema  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  (LSMO), começou por estudar-se a síntese e processamento de cerâmicos com composição de  $x=0.3$ , visto ser a composição mais interessante com  $T_c$  mais elevada no estado ferromagnético. Neste contexto, fez-se inicialmente uma análise ATD/TG para perceber as reacções que ocorrem neste sistema, o que só será feito para esta composição.

A primeira análise efectuada à mistura dos pós foi realizada com o intuito de perceber a sequência das reacções que ocorrem no sistema, bem como as perdas de massa. Para isso, procedeu-se a uma análise térmica diferencial e termogravimétrica (ATD/TG) até à temperatura máxima de  $1200^\circ\text{C}$ , devido a contaminação do equipamento por parte do material.

O gráfico obtido está ilustrado na fig. 24. Para complementar a ATD/TG confirmando quais as reacções que ocorrem durante o ciclo de aquecimento da amostra e verificando as evoluções das fases cristalinas, fizeram-se difracções de raio-X (DRX), para as seguintes temperatura 0, 550, 750, 1000, 1100 e  $1200^\circ\text{C}$ , como intuito de verificar as fases cristalinas presentes, fig.25.

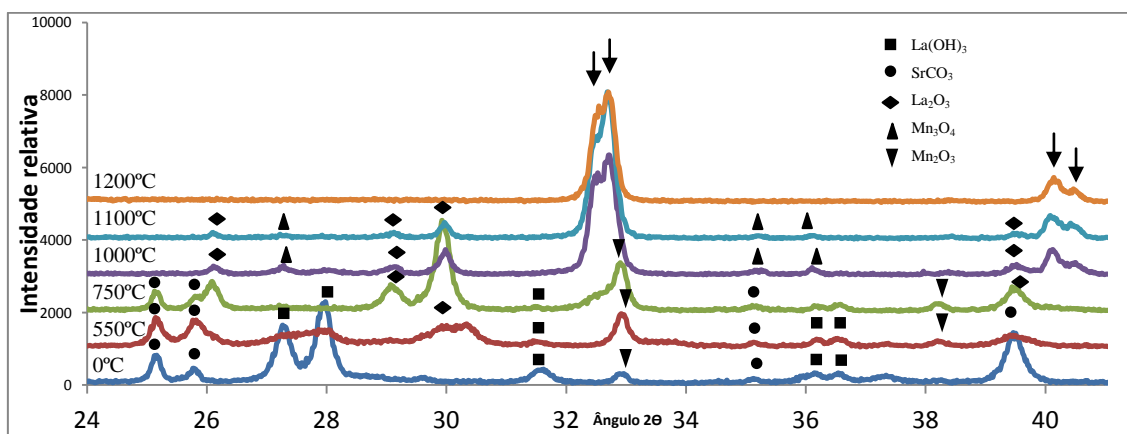


**Figura 24** – Curvas ATD/TG para a composição LSMO<sub>0.3</sub> utilizando uma velocidade constante de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  até  $1200^\circ\text{C}$

A perda total de massa até as 1200°C foi de ~5.3%. O primeiro pico endotérmico observado, por volta dos 110°C, é atribuído à água adsorvida. Entre os 300°C e os 500°C não se verifica grande variação de massa. Para o intervalo de 500°C e 600°C, a reacção endotérmica está relacionada com a decomposição da  $\text{La}(\text{OH})_3$  e a formação do  $\text{La}_2\text{O}_3$ . Ocorre assim a libertação dos hidroxilos ( $\text{OH}^-$ ) da rede.

Pela análise do DRX aos 750°C verifica-se a presença do pico do  $\text{SrCO}_3$  desaparecendo para as temperaturas superiores. Conclui-se que, entre os 750°C e 850°C, o pico endotérmico está associado à descarbonatação do  $\text{SrCO}_3$ , associada a libertação do  $\text{CO}_2$ . Por volta dos 910°C, ocorre o início da formação da manganite LSMO, com um pico exotérmico característico. Por volta dessa temperatura, observamos pela curva TG, uma perda de massa, que está associada a perda de oxigénio que, como veremos mais a frente, está na origem da formação da 2ª fase haussmanite,  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ .

Estes resultados permitiram a percepção de como os carbonatos e os óxidos reagem no sistema e consecutivamente obter uma melhor temperatura de calcinação do nosso material.



**Figura 25** – DRX para as diversas calcinações da composição  $\text{LSMO}_{0.3}$  (as setas representam os mais intensos da fase LSMO) com velocidade de aquecimento de 10°C/min.

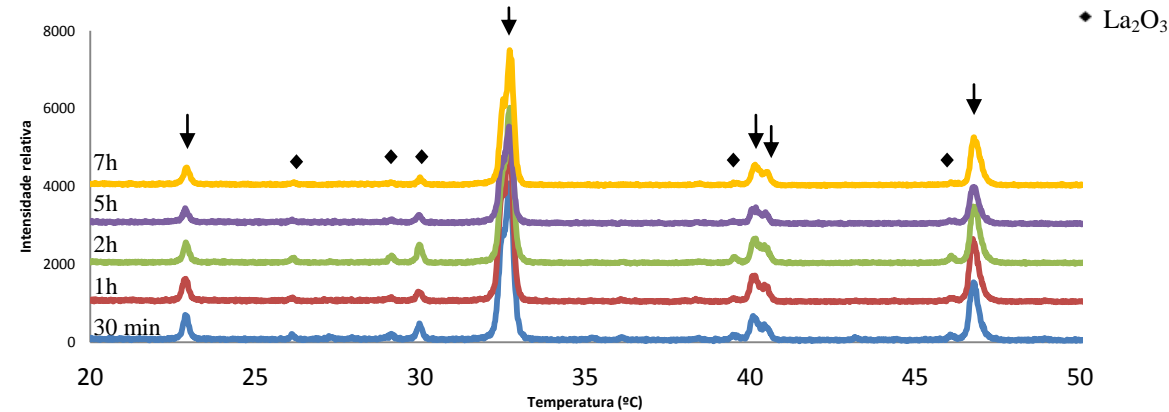
Para encontrar as melhores condições de calcinação do nosso pó procedeu-se a várias calcinações da mistura em pequenos copos de alumina, variando a temperatura máxima, o

tempo de patamar e a velocidade de aquecimento, representadas na tabela 10. As calcinações foram realizadas a uma velocidade de 10°C/min fazendo-se um patamar de 30 min à temperatura máxima.

**Tabela 10:** Condições de calcinação do pó da composição LSMO<sub>0.3</sub>

| Temperatura | Patamar | Velocidade de Aquec. |
|-------------|---------|----------------------|
| 1100°C      | 30 min  | 10°C/min             |
| 1100°C      | 1h      | 10°C/min             |
| 1100°C      | 2h      | 10°C/min             |
| 1100°C      | 5h      | 10°C/min             |
| 1100°C      | 7h      | 10°C/min             |

A fig. 26 mostra os espectros da composição LSMO<sub>0.3</sub> que permitiu escolher a temperatura de calcinação e o tempo de patamar mais adequadas. Verifica-se que quando o pó é calcinado a T=1100°C e tempos superiores a 2 horas não são encontradas grandes alterações nos picos da segunda fase La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Deste modo, a temperatura e patamar de calcinação foi de 1100°C durante 2 horas, de modo a não ocorrer excessivo engrossamento do pó com consequente diminuição da sua reactividade.



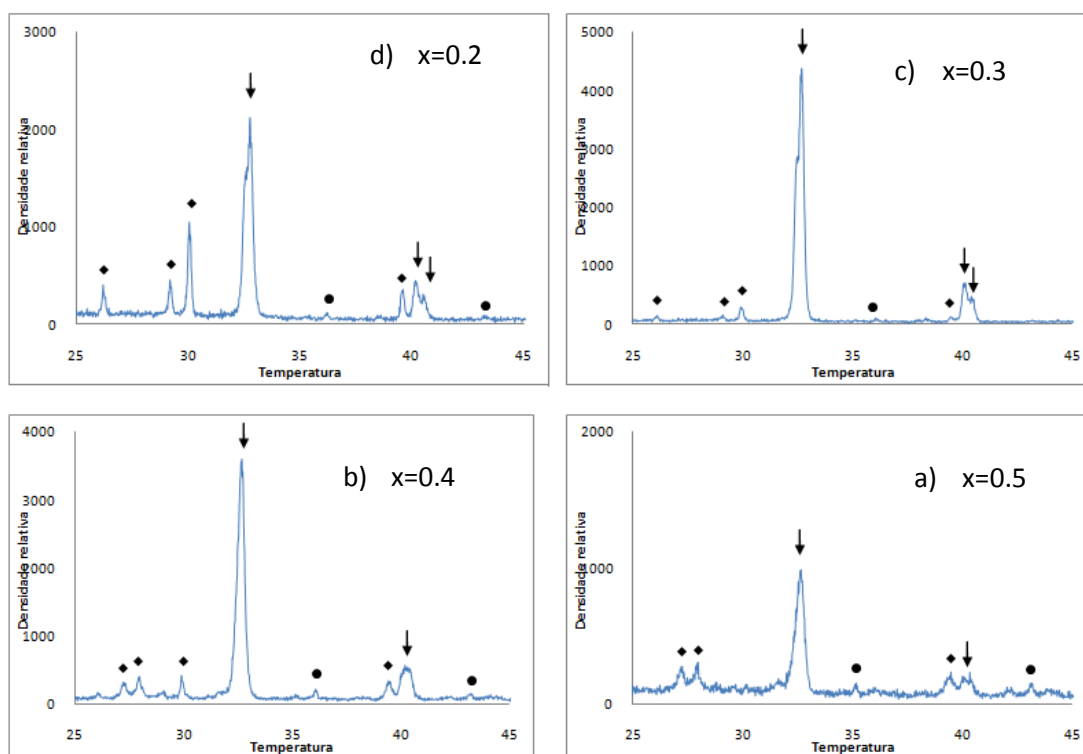
**Figura 26** – DRX das calcinações a 1100°C para os tempos: 30 min, 1, 2, 5 e 7 h, as setas representam os picos mais intensos da fase LSMO com x=0.3.

## 3.2 Estudo do efeito da concentração de Sr nas características dos pós calcinados

### 3.2.1. Estudo cristalográfico

Depois de escolhido o ciclo térmico de calcinação do pó com  $x=0.3$ , procedeu-se a calcinação dos pós das diversas composições de LSMO com  $x=0.2, 0.3, 0.4$  e  $0.5$  nas mesmas condições.

Nesta etapa verificou-se que os espectros de DRX eram semelhantes para todas as composições, fig. 27, apresentando como fase principal a fase perovésquítica,  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  e como fases secundárias remanescentes dos precursores, a fase de  $\text{La}_2\text{O}_3$  e a de haussmanite,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ . Esta última aparece usualmente em compostos de manganites [17], submetidas a temperaturas elevadas, e resulta da redução do  $\text{Mn}^{4+}$  a  $\text{Mn}^{3+}$  do precursor de  $\text{MnO}_2$ .



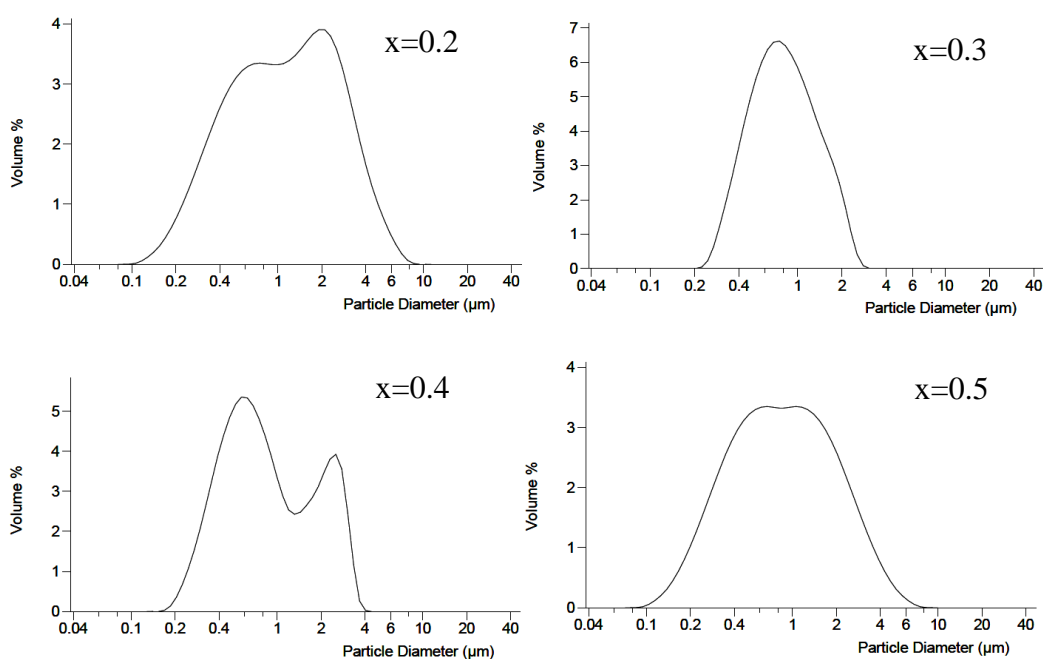
**Figura 27** - Espectros de difracção de raios-X das amostras calcinadas para as composições LSMO, sendo ↓ os picos da fase de  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ , ♦  $\text{La}_2\text{O}_3$  e ●  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ .

### 3.2.2. Estudo morfológico

Os valores de área superficial específica determinados por análise de adsorção gasosa, pelo método BET, dos pós calcinados das amostras LSMO estão apresentados na tabela 11. Como vimos os pós foram calcinados à temperatura de 1100°C, durante 2h, e depois submetidos a uma 2ª moagem. Verifica-se que a área superficial específica (ASE) tem tendência para diminuir com a quantidade de Sr, com exceção da composição com  $x=0.5$ . Foi possível calcular o diâmetro (D) médio de partículas através da equação 7.

**Tabela 11** – Valores de área superficial específica, do diâmetro calculado e do diâmetro médio das composições de LSMO  $x=0.2$ ,  $0.3$ ,  $0.4$  e  $0.5$ .

| Composição<br>LSMO [Sr] | Temperatura de<br>calcinação (°C) | ASE<br>(m <sup>2</sup> /g) | D médio calculado<br>através da ASE (μm) | D médio dado<br>pelo Coulter (μm) |
|-------------------------|-----------------------------------|----------------------------|--|-----------------------------------|
| 0.2                     | 1100                              | 4.43                       | 0.20                                     | 0.85                              |
| 0.3                     | 1100                              | 2.97                       | 0.31                                     | 0.76                              |
| 0.4                     | 1100                              | 2.86                       | 0.33                                     | 0.98                              |
| 0.5                     | 1100                              | 3.76                       | 0.26                                     | 1.14                              |



**Figura 28** – Distribuição de tamanhos de partículas dos pós calcinados LSMO

Os valores de diâmetro médio calculados por BET são menores do que os fornecidos pela análise da distribuição granulométrica, pelo Coulter, facto que se deve à aglomeração dos pós em suspensão durante a medição.

Os valores de ASE poderão ter algum erro uma vez que consideramos a forma da partícula como esférica, mas num então a partícula tem alguma rugosidade.

A análise da figura 28 permite-nos observar a distribuição granulométrica dos pós após a calcinação e da 2ª moagem, confirmando-se a presença de aglomerados facilmente observáveis pelas duas bossas nas composições  $x=0.2$ ,  $0.4$  e  $0.5$ .

### 3.2.3. Estudo de compactação

Depois da calcinação e da adição do PVA na segunda moagem, procedeu-se à conformação das pastilhas através da prensagem uniaxial. As pressões utilizadas variaram entre 70 e 90 MPa como descrito na tabela 12.

Observou-se, como era de esperar, um aumento de densidade em verde com o aumento da pressão aplicada e um incremento de  $\pm 3\%$  da densidade em verde com aplicação posterior de uma prensagem isostática. No entanto, a compactação uniaxial entre a pressão de 80 e 90 MPa, não aumentou significativamente a densidade em verde. Escolheu-se, por isso, a pressão de 80 MPa, para as prensagens uniaxiais posteriores de modo a evitar o desenvolvimento de tensões e gradientes de densidade elevados na amostra.

**Tabela 12:** Densidade em verde das pastilhas prensadas com pressões variadas para a composição  $\text{LSMO}_{0.3}$ .

|            |               | Prensagem Uniaxial | Prensagem isostática (330 MPa) |
|------------|---------------|--------------------|--------------------------------|
| Carga (kg) | Pressão (MPa) | prelativa (%)      | prelativa (%)                  |
| 561        | 70            | 45 $\pm$ 1         | 52 $\pm$ 1                     |
| 641        | 80            | 46 $\pm$ 1         | 54 $\pm$ 1                     |
| 721        | 90            | 52 $\pm$ 1         | 56 $\pm$ 1                     |

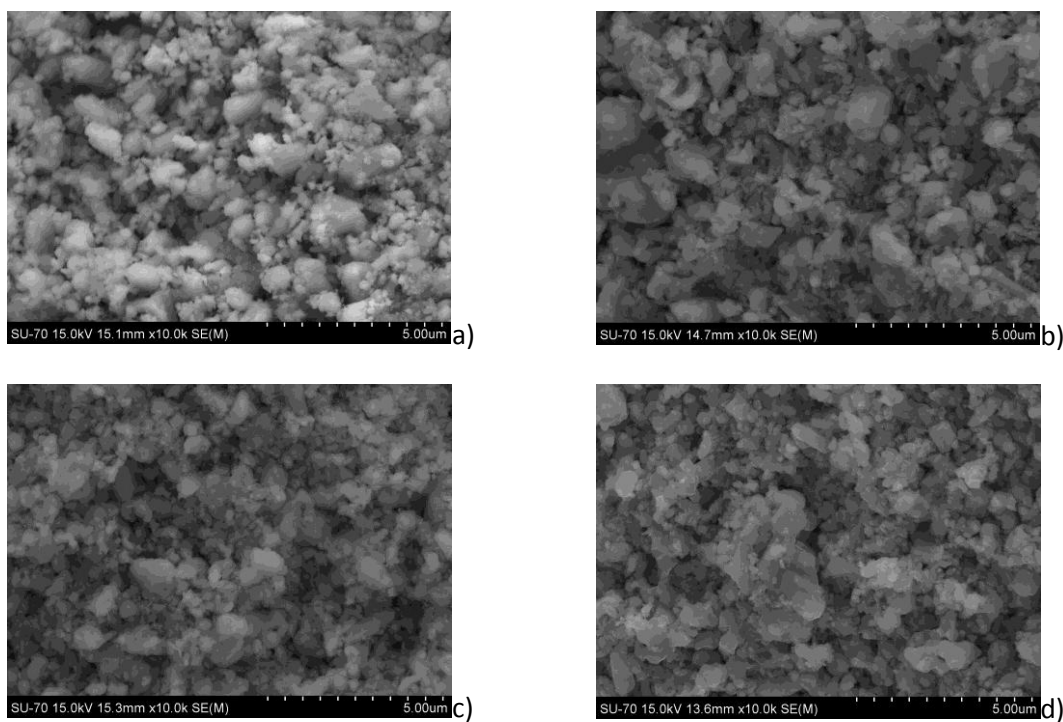


**Tabela 13:** Densidade em verde das pastilhas de diferentes composições de LSMO com pressão uniaxial de 80 MPa e isostática de 330MPa.

| Composição [x] | $\rho_t$ | Prens.<br>Uniaxial<br>$\rho_r$ (%) | Prens.<br>Isostática<br>$\rho_r$ (%) |
|----------------|----------|------------------------------------|--------------------------------------|
| 0.2            | 6.559    | 46±1                               | 55±1                                 |
| 0.3            | 6.427    | 46±1                               | 54±1                                 |
| 0.4            | 6.337    | 47±1                               | 55±1                                 |
| 0.5            | 6.243    | 46±1                               | 53±1                                 |

Pela tabela 13 observa-se que o aumento de quantidade de estrôncio não influencia os valores de densidade em verde, uma vez que para todas as composições, a densidade verde conseguida situa-se no intervalo de [53-55%], dentro da barra de erro, depois de aplicada a força uniaxial e isostática.

A análise da morfologia por SEM depois dos pós calcinados e compactados está representada na fig. 29 para todas as composições.



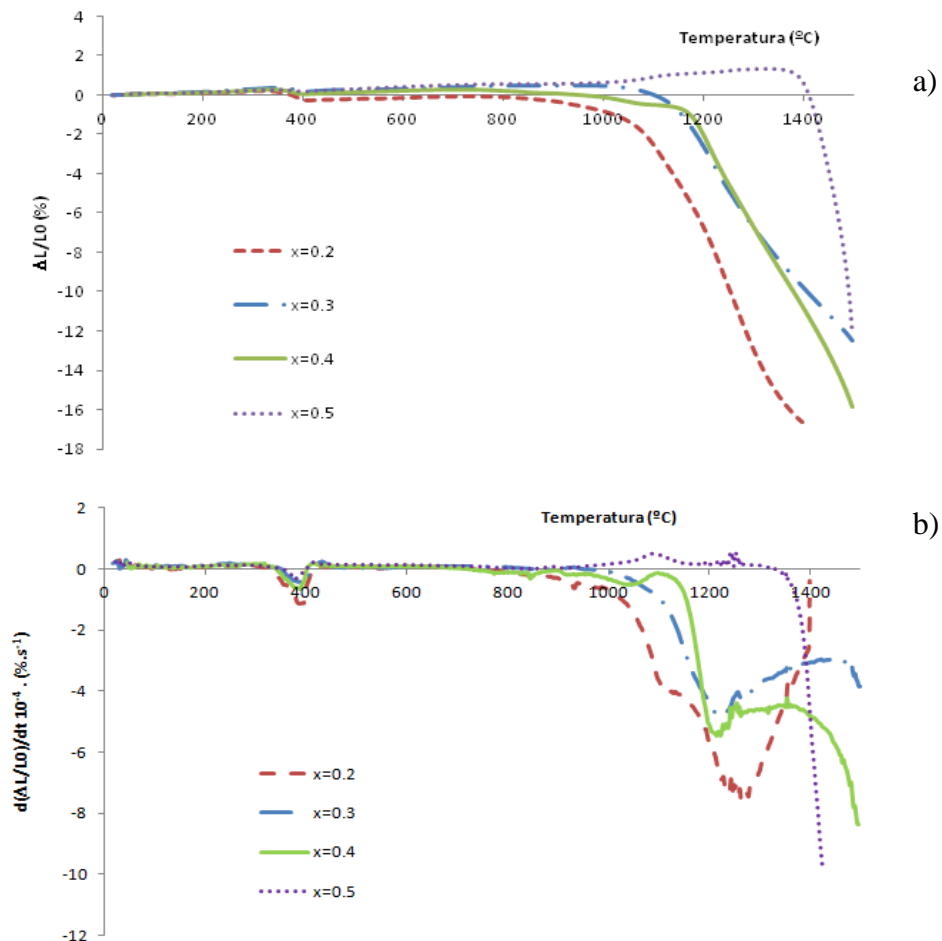
**Figura 29** – Amostras prensadas em verde das composições LSMO com a) x=0.2 b) x=0.3 c) x=0.4 e d) x=0.5.

Verificou-se que as amostras apresentam a formação de aglomerados de partículas e que o aumento de teor de Sr na composição não altera as morfologias das partículas antes da sinterização.

### 3.2.4. Estudo de sinterização

Com objectivo de estudar a evolução da retracção e da densificação das pastilhas com a temperatura, procedeu-se a uma análise dilatométrica para as várias composições com  $x=0.2, 0.3, 0.4$  e  $0.5$ .

Esta análise dilatométrica permitiu ilustrar curvas de retracção linear, figura 30-(a), para todas composições de LSMO com  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  de velocidade de aquecimento até  $1400$ - $1500^\circ\text{C}$ . Com intuito de ter uma informação mais completa do ensaio dilatométrico, estão também ilustrada as curvas da velocidade de retracção com a temperatura, isto é  $d(\Delta L/L_0)/dt$  vs  $T$ , figura 30-(b).

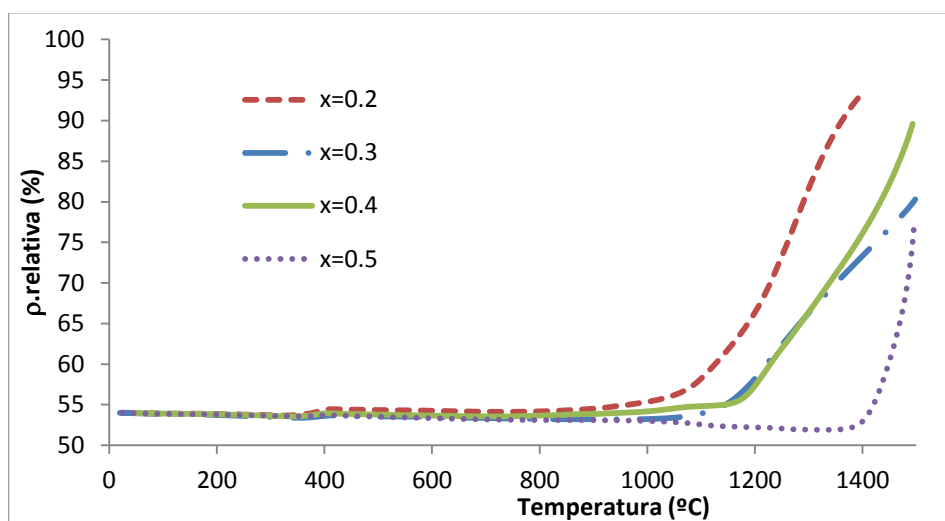


**Figura 30** – a) Evolução da retracção com a temperatura e b) Derivada da dilatometria das composições LSMO ( $x=0.2, 0.3, 0.4$  e  $0.5$ ) sendo  $y=\Delta L/L_0$ .

Pela análise da fig. 30-(a) e 30-(b), observou-se que até  $\sim 800^\circ\text{C}$  nenhuma das composições apresenta retracção linear significativa sendo, no entanto, observável em todas as curvas, uma pequena retracção perto dos  $400^\circ\text{C}$ . Analisando as derivadas das curvas de retracção linear, figura 30-(b), confirma-se que à temperatura ocorre um pico para todas as composições aos  $400^\circ\text{C}$  devido à queima do PVA.

Analisando as figuras 30-(a) e 30-(b) em simultâneo percebe-se a existência de uma influência bem aparente do dopante Sr na retracção e por isso, na densificação final da amostra. Pode afirmar-se que a adição de Sr no sistema  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  vai retardar não só a síntese da manganite pretendida,

Apresentam-se na figura 31 as curvas de densidade relativa calculada através das curvas de retracção linear, figura 30-(a), assumindo uma retracção isotrópica, eq.(5). Os valores finais de densidade relativa das amostras estão apresentados na tabela 14.



**Figura 31** – Densidade relativa calculada a partir da retracção linear  $D=D_0$  (em verde)/( $1-y$ )<sup>3</sup> em função da temperatura.

Na tabela 14 apresentam-se os valores de temperatura do início da retracção ( $T_{ir}$ ) para cada composição, a retracção linear até  $1500^\circ\text{C}$  sem patamar e as densidades relativas obtidas à temperatura máxima.

As curvas de retracção não são monótonas e mostram perturbações entre os  $1100^\circ\text{C}$ - $1300^\circ\text{C}$  que devem ser consequências de reacções que ocorreram no sistema acima da

temperatura de calcinação (1100°C), tais como a continuação de reacção dos precursores da fase LSMO.

**Tabela 14:** Valores de parâmetros medidas na análise dilatométrica.

| $x=[\text{Sr}]$ | $T_{\text{ir}} (^{\circ}\text{C})$ | $T_{\text{máx}} (^{\circ}\text{C})$ | $\Delta L/L_0$ (%)<br>à $T_{\text{máx}}$ | $\rho$ . relativa (%) <sup>1</sup> |
|-----------------|------------------------------------|-------------------------------------|--|------------------------------------|
| 0.2             | ~800                               | 1400                                | 16                                       | 93                                 |
| 0.3             | ~900                               | 1500                                | 12.3                                     | 80                                 |
| 0.4             | ~900                               | 1500                                | 15.5                                     | 90                                 |
| 0.5             | ~1350                              | 1500                                | 12.1                                     | 80                                 |

<sup>1</sup> Assumindo uma retracção isotrópica

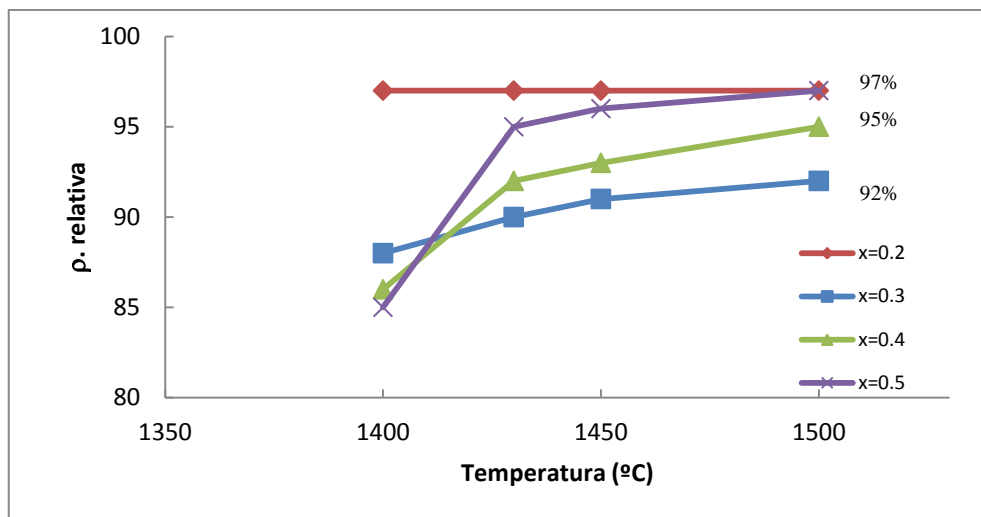
Para a composição  $x=0.2$ , a retracção linear não está ilustrada para  $T>1400^{\circ}\text{C}$  uma vez que durante a dilatometria o provete retraiu muito deixou de contactar com o sistema de medida da retracção.

Para as composições com  $x=0.3$  e  $x=0.4$ , as curvas de retracção lineares são bastante parecidas, no entanto verifica-se uma melhor densificação na composição  $x=0.4$ .

A velocidade de retracção para a composição com  $x=0.3$  torna-se muito reduzida a partir da temperatura  $T=1200^{\circ}\text{C}$ , o que faz pressupor dificuldades em atingir densidades elevadas na gama de temperaturas 1200-1500°C.

Por fim, para um maior teor de Sr, isto é  $x=0.5$ , a retracção linear começa apenas para temperaturas elevadas, isto é  $\sim 1400^{\circ}\text{C}$ , apresentado nestas temperaturas uma grande velocidade de densificação, mas no entanto a baixa densidade relativa final atingida a  $1500^{\circ}\text{C}$  é de apenas  $\sim 80\%$ . Para densificar mais esta amostra seria necessário um aquecimento até temperaturas superiores a  $1500^{\circ}\text{C}$  ou mais tempo a essa temperatura.

Seguindo o estudo dilatométrico das pastilhas, fizeram-se vários estudos de sinterização modificando a temperatura máxima de sinterização. Escolheram-se quatro temperaturas para densificar as amostras,  $T_s=1400, 1430, 1450$  e  $1500^{\circ}\text{C}$ , com patamar de 5h.



**Figura 32** – Evolução da densidade relativa com a temperatura para as composições LSMO ( $x=0.2$ ,  $0.3$ ,  $0.4$  e  $0.5$ ).

Atendendo aos resultados da fig. 32, verificou-se que para  $x=0.2$  o início da densificação ocorre a temperaturas mais baixas que nos outros compostos, levando a uma densificação de 97% para uma  $T_s=1400^\circ\text{C}$  valor este de densificação que se mantém constante até  $1500^\circ\text{C}$ . Para as composições com  $x=0.3$  e  $0.4$  a densificação aumenta à medida que se aumenta a temperatura, em acordo com os resultados dilatométricos. Efectivamente a velocidade de retracção para esta composição de  $x=0.3$  é reduzida e, consequentemente, traduz-se numa dificuldade de aumento de densificação para atingir valores de densificação superiores a 92%. Por outro lado, a composição de  $x=0.5$  apresentou uma curva dilatométrica que nos leva a concluir que a densificação antes dos  $1400^\circ\text{C}$  não será elevada, tendo-se obtido apenas 85% para essa temperatura. Como vimos na figura 30-(b), após os  $1400^\circ\text{C}$ , a retracção linear aumenta rapidamente e com um patamar de 5h, conseguiu-se atingir valores de densificação elevados, ~97%.

Os ciclos de sinterização foram realizados com uma velocidade de aquecimento de  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ , fazendo-se um patamar de 30 minutos aos  $400^\circ\text{C}$ , para promover uma melhor libertação do PVA e um patamar de 5 horas na temperatura máxima.

### 3.3. Estudo do efeito da concentração de Sr e da temperatura de sinterização nas características dos cerâmicos

#### 3.3.1. Caracterização estrutural e microestrutural dos cerâmicos de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ com $x=0.2, 0.3, 0.4, 0.5$

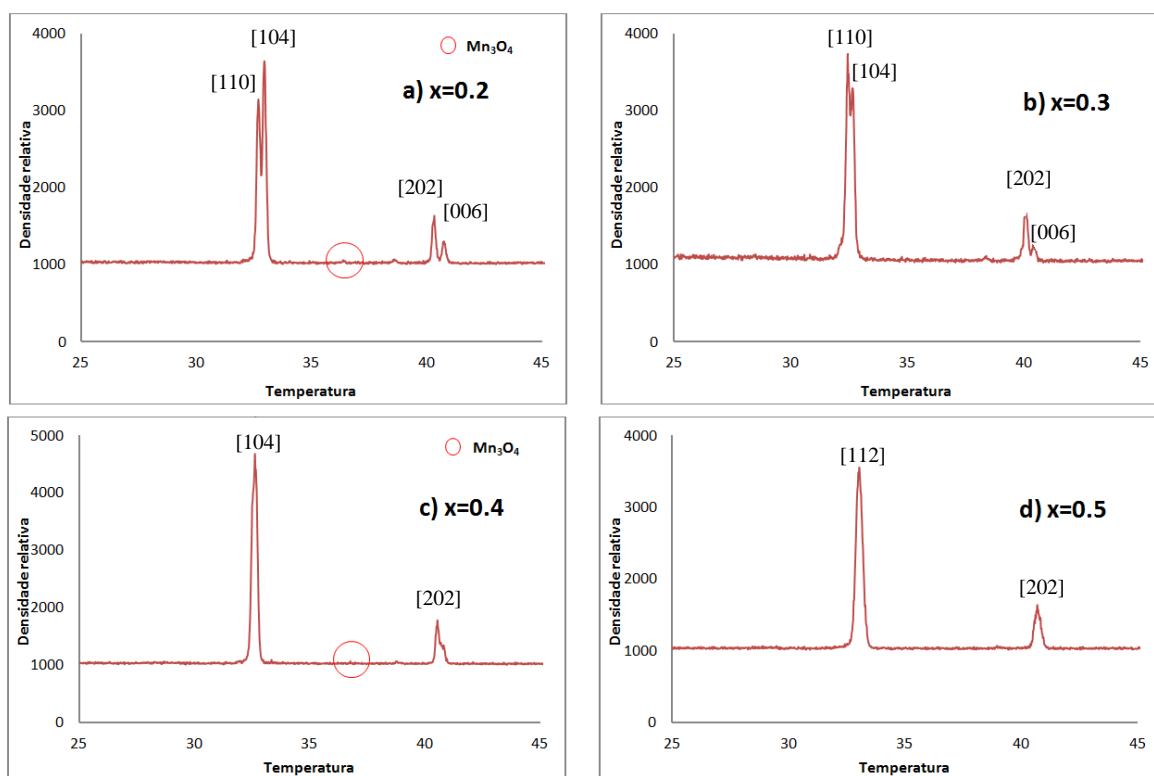
##### 3.3.1.1. Caracterização estrutural

Os espectros DRX obtidos das amostras produzidas, depois da sinterização a  $T=1400^\circ\text{C}$ , estão ilustrados na fig. 33, e mostram que a fase perovésquítica ou é a única detectada,  $x=0.3$  e  $x=0.5$ , ou é uma fase maioritária,  $x=0.2$  e  $x=0.4$ , com a presença adicional de um pico fraco de  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ,  $\sim 2\theta=36.083$ . Pode-se afirmar que existe um equilíbrio termodinâmico entre a fase de LSMO e de  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  durante o processo de síntese. Tal fase foi também obtida na composição  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  [41].

A formação desta 2ª fase de  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  pode ter sido provocada por diversos factores conjugados tal como:

- Deficiência de catiões na posição A, provocando alterações nas posições dos iões A e B, uma vez que a estrutura perovésquite suporta apenas um número limitado de lacunas.
- A concentração relativa no ião Mn pode exceder os limites de solubilidade na fase de perovésquite e não ser devidamente incorporado, sendo agregado sob a forma de  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ .
- Uma deficiência no oxigénio ocorrendo na síntese da composição podendo originar a formação de  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ , uma vez que a proporção relativa em oxigénio para catiões no  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  é menor que a de LSMO.

É de considerar então que o sistema LSMO é na realidade dado por  $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{MnO}_{3-\delta}$ , onde o  $\delta$  representa o desvio da composição estequiométrica em oxigénio na manganite.



**Figura 33** - Espectros de difracção de raios-X das amostras para as composições  $\text{LSMO}_x$  ( $x=0.2, 0.3, 0.4$  e  $0.5$ ) sinterizadas a  $1400^\circ\text{C}$ .

Pela análise de DRX, e posterior tratamento de dados com os programas CELREF e FP-Suite tolbar, foi possível ter informação quanto à estrutura cristalina das composições bem como chegar aos parâmetros de rede dos materiais obtidos.

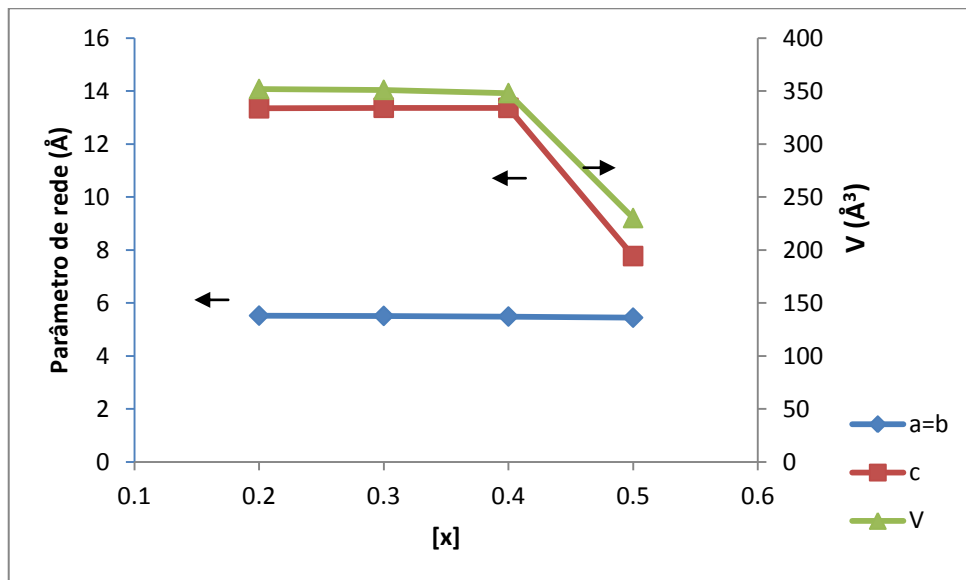
**Tabela 15** - Valores dos parâmetros de rede dos cerâmicos de composições  $\text{LSMO}_x$  ( $x=0.2, 0.3, 0.4$  e  $0.5$ ) sinterizados a  $1400^\circ\text{C}$ .

| Composição                                   | Estrutura   | Grupo Espacial | Densidade ( $\text{g.cm}^{-3}$ ) | Parâmetros de rede |                    |                     |
|--|-------------|----------------|----------------------------------|--------------------|--------------------|---------------------|
|  |             |                |                                  | a (Å)              | c (Å)              | V (Å <sup>3</sup> ) |
| $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ | Romboédrica | R-3c           | 6.559                            | $5.518 \pm 0.002$  | $13.344 \pm 0.002$ | $351.80 \pm 0.02$   |
| $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ | Romboédrica | R-3c           | 6.427                            | $5.508 \pm 0.002$  | $13.363 \pm 0.002$ | $351.03 \pm 0.02$   |
| $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ | Romboédrica | R-3c           | 6.337                            | $5.484 \pm 0.002$  | $13.359 \pm 0.002$ | $347.98 \pm 0.02$   |
| $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ | Tetragonal  | I4/mcm         | 6.243                            | $5.442 \pm 0.002$  | $7.766 \pm 0.002$  | $230.04 \pm 0.02$   |

A estrutura das composições LSMO com  $x=0.2, 0.3$  e  $0.4$  é romboédrica e pertencem ao grupo espacial  $R-3c$ , enquanto que a composição com  $x=0.5$  apresenta uma estrutura tetragonal com grupo espacial  $I4/mcm$ , tal como [8,42], contrariando o resultado obtido por J.hemmerg [31] para  $x=0.5$ .

A dependência dos parâmetros cristalográficos e do volume da célula unitária da LSMO com variação da concentração de  $Sr^{2+}$  está apresentada na fig. 34 e na tabela 15. É possível observar que os parâmetros cristalográficos, entre  $x=0.2$  e  $0.4$ , são ligeiramente alterados, com o aumento do teor de  $Sr^{2+}$ , com diminuição do volume da célula unitária, devido às distorções de Jahn-Teller.

Verifica-se que para  $x=0.5$  o volume decresce significativamente, devendo-se à mudança da estrutura romboédrica para tetragonal.



**Figura 34** – Evolução dos parâmetros de rede com as composições  $LSMO_x$  ( $x=0.2, 0.3, 0.4$  e  $0.5$ ), com a ilustração dos respectivos grupos espaciais.

É de salientar que o raio iónico do Sr é ligeiramente superior ao do La ( $rLa^{3+}=1.36$  Å e  $rSr^{2+}=1.44$  Å [13]). Assim sendo, a diminuição do volume da célula só pode ser explicada pela sua distorção.



A dopagem do  $\text{LaMnO}_3$  com Sr provoca uma alteração estrutural, passando de ortorrômbica para romboédrica. Isto acontece uma vez que o Sr possui um raio iônico superior ao La alterando assim os ângulos entre octaedros de oxigênio adjacentes.

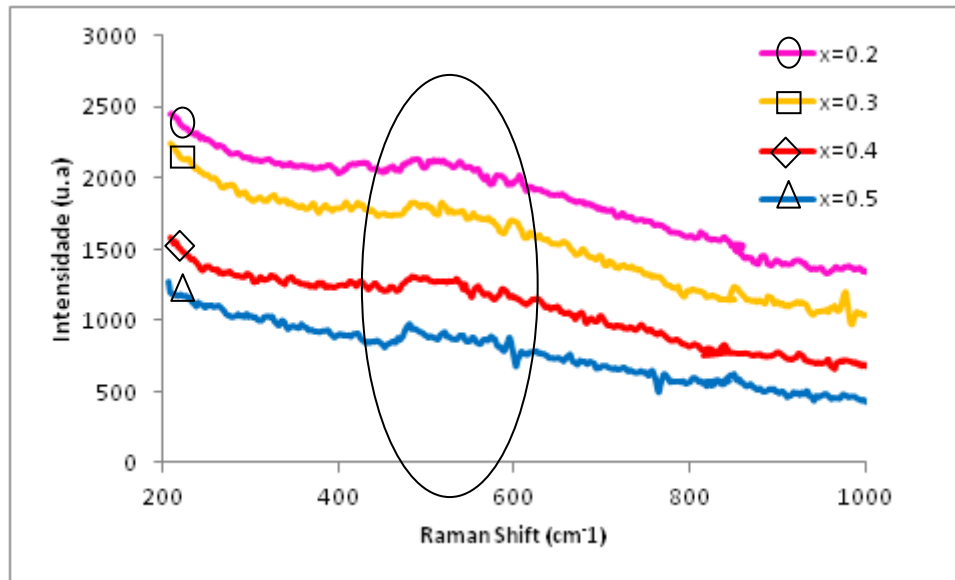
Para uma simetria romboédrica, existem dos modos de dispersão de Raman (RS, do inglês *Raman Scattering*), dados pelos seguintes modos de vibração:

$$A_{1g}^{RS} + 2A_{1u} + 3A_{2u}^{ir} + 4E_g^{RS} + 5E_u^{ir} + 3A_{2g}$$

Seria então de esperar 1 modo de vibração  $A_{1g}$  e 4 modos de vibração  $E_g$ .

Como era de esperar, e contrariamente ao espectro de  $\text{LaMnO}_3$ , os espectros para  $x > 0$  não têm picos definidos. A estrutura romboédrica não é compatível com as distorções de J-T, pois a distorção da estrutura não é suficientemente grande e as ligações Mn-O têm o mesmo comprimento [15]. Assim, a primeira ordem de RS é impedida pela simetria que a estrutura romboédrica apresenta.

Os espectros Raman obtidos das amostras LSMO com composições de  $x=0.2, 0.3, 0.4$  e  $0.5$  estão ilustrados na fig. 35.



**Figura 35** – Espectros raman para cada composição LSMO ( $x=0.2, 0.3, 0.4$  e  $0.5$ ). $x$

Verificou-se que, para todas as composições, os espectros Raman não tem picos definidos e apresentam o mesmo comportamento, verificando-se um ligeiro aumento de intensidade entre 400 e 600  $\text{cm}^{-1}$ , que poderá estar associado ao pico de um modo  $E_g$  a  $\sim 468 \text{ cm}^{-1}$ , e correspondente a uma fraca flexão dos octaedros  $\text{MnO}_6$  [15].

Por outro lado, V.B. Podobedov associa estes espectros a uma estrutura tetragonal distorcida, associada à presença do modo  $B_{1g}$  ( $435 \text{ cm}^{-1}$ ).

O resultado do trabalho realizado por [43] no sistema  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$  foi bastante parecido ao espectro da fig. 35, para a mesma composição. Num entanto, no espectro por ele obtido, é possível verificar-se ligeiros picos a  $360^{-1}$  e  $477\text{cm}^{-1}$  dos modos  $A_{1g}$ , associados ao alongamento das ligações Mn-O, e outro mais intenso aos  $651 \text{ cm}^{-1}$  correspondente aos modos  $B_{1g}$ , associados à oscilação dos  $\text{MnO}_6$ .

A fraca intensidade da RS para o sistema LSMO leva-nos a concluir que a célula tende para uma estrutura cúbica, onde a distorção romboédrica não é suficientemente grande. Podemos concluir que cerâmicos LSMO apresentam espectros Raman com uma intensidade de dispersão total reduzida com uma larga banda, característico de uma fraca distorção da rede no regime metálico.

Por outro lado, o sistema apresenta uma condutividade muito forte, que poderá ser outra razão para uma redução da intensidade das bandas nos espectros Raman.

### 3.3.1.1. Caracterização microestrutural

A caracterização microestrutural das amostras foi feita com o intuito de verificar o tamanho médio de grão e a presença de segundas fases.

A fig. 36 mostra as diferentes fotografias de SEM para as diversas composições no sistema LSMO, para as temperaturas 1400°C e 1500°C. Para cada composição observa-se um aumento do tamanho médio de grão, tabela 16, com o aumento da temperatura de sinterização de 1400 para 1500°C o que é expectável tendo em conta que o crescimento de grão é um processo activado termicamente e que os valores de densidade atingidos a 1500°C são igualmente mais elevados.

Não foi possível a determinação do tamanho de G da composição x=0.5 sinterizada a 1500°C, uma vez que os ataques térmicos feitos para esta amostra não conseguiram revelar as fronteiras de G.

**Tabela 16** – Valores de tamanho médio de grão das composições LSMO sinterizadas à Ts=1400°C e 1500°C.

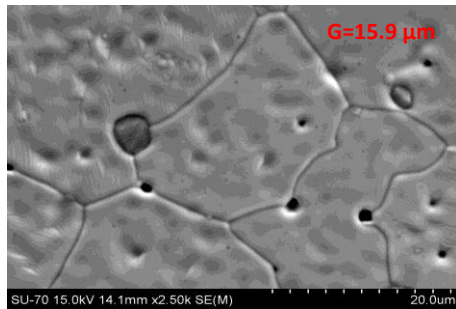
| Ts (°C)     | X [Sr]     | $\rho_r$ (%) | G ( $\mu\text{m}$ ) |
|-------------|------------|--------------|---------------------|
| 1400        | 0.2        | 97           | 15.9                |
| 1400        | 0.3        | 88           | 10,5                |
| 1400        | 0.4        | 86           | 5.4                 |
| 1400        | 0.5        | 85           | 2.7                 |
| <b>1500</b> | <b>0.2</b> | <b>97</b>    | <b>29,2</b>         |
| <b>1500</b> | <b>0.3</b> | <b>92</b>    | <b>16,9</b>         |
| <b>1500</b> | <b>0.4</b> | <b>95</b>    | <b>12.2</b>         |
| <b>1500</b> | <b>0.5</b> | <b>97</b>    | -                   |

O tamanho de grão depende da densidade relativa uma vez que os poros actuam como segundas fases. Os poros impedem o crescimento do grão, visto que eles se movimentam arrastados pela fronteira de grão, e dificultando a sua movimentação.

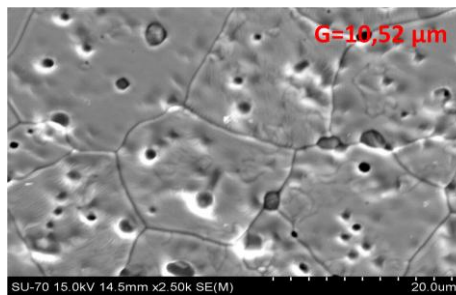
A porosidade é para as composições com  $x=0.2$  e  $0.3$  maioritariamente intragranular, fig.36, em consequência do crescimento acelerado de grão e, neste caso, os poros são mais difíceis de eliminar e exercem menor acção de travagem das fronteiras de grão.

Para as composições com maiores concentração de Sr, os poros já são maioritariamente intergranulares, fig.36.

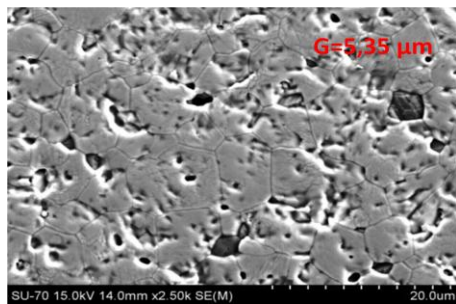
**a) 1400°C**



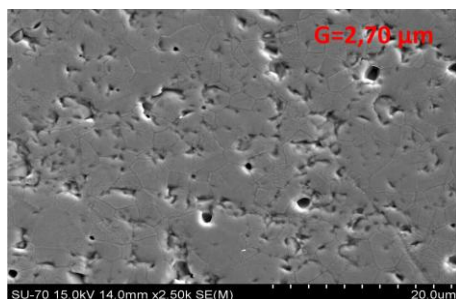
$x=0.2$



$x=0.3$

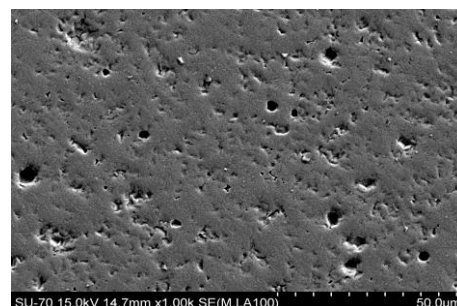
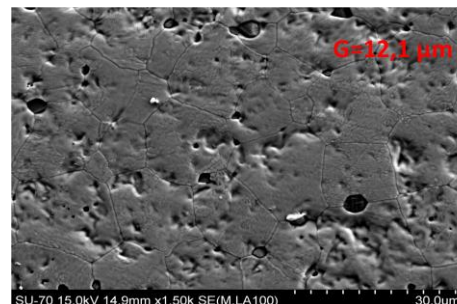
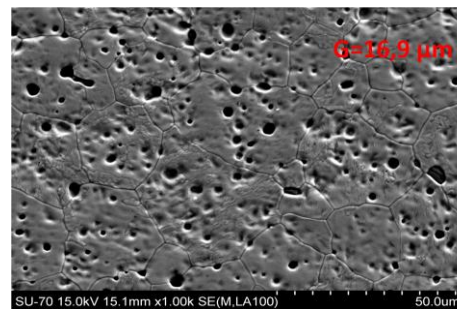
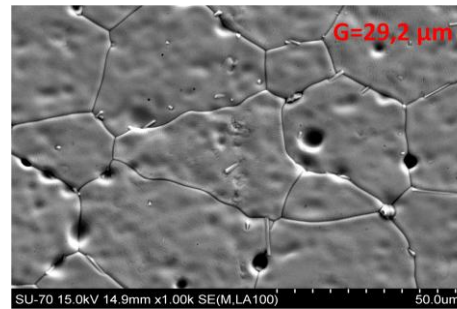


$x=0.4$



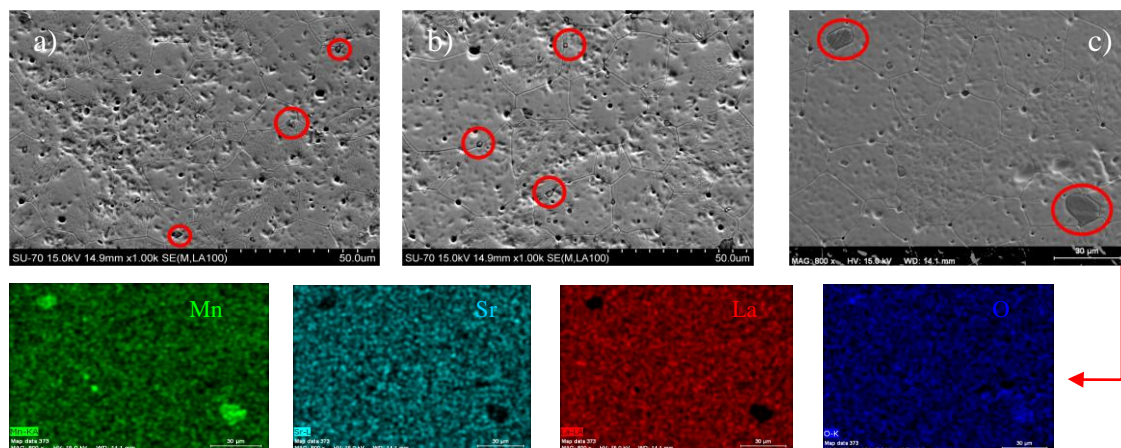
$x=0.5$

**b) 1500°C**

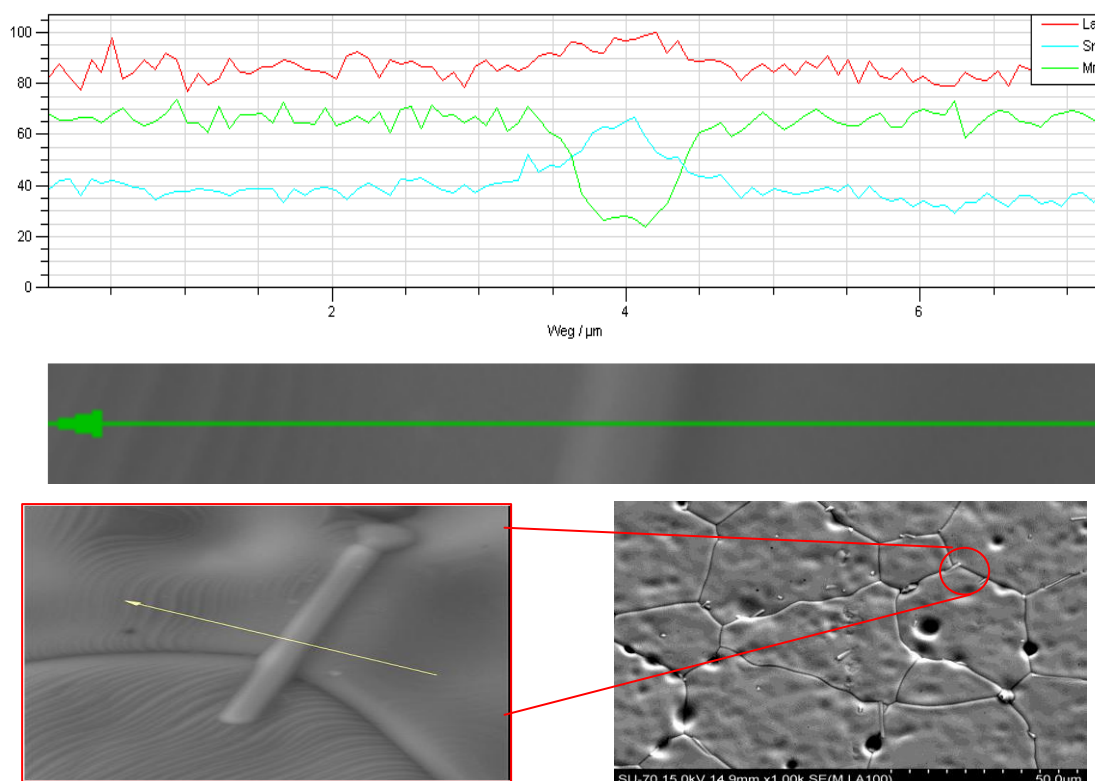


**Figura 36** – Fotografias de SEM – a) amostras sinterizadas a 1400°C (com resolução 2500x); b) amostras sinterizadas a 1500°C (com resolução 1000x)

Detecta-se nas micrografias da fig. 36 uma 2ª fase de precipitados com cor mais escura para as composições com  $x=0.2$ ,  $0.3$  e  $0.4$  sinterizadas a  $1400$  e  $1500^{\circ}\text{C}$ . Pelo contrário, a amostra com  $x=0.5$  não é possível detectar 2ª fases na observação em SEM.



**Figura 37** – a) Imagem de SEM da amostra de  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$  sinterizada a  $1400^{\circ}\text{C}$ ,  $1430^{\circ}\text{C}$  e  $1500^{\circ}\text{C}$ , a) b) e c) respectivamente, durante um patamar de 5h



**Figura 38** – Perfil de concentração do La, Sr e Mn obtidos por EDS na amostras  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$  sinterizada a  $1500^{\circ}\text{C}$ .

O mapeamento de raio-X das amostras com  $x=0.2$  sinterizadas a diferentes temperaturas mostra que esta fase é rica em Mn e deve por isso corresponder à fase de haussmanite,  $Mn_3O_4$ , que aparece como vestigial nos espectros de difracção, para  $x=0.2$  e  $0.4$ , fig. 33. Detecta-se uma outra fase na composição com  $x=0.2$ , para além da  $Mn_3O_4$ , no entanto esta fase aparece para uma  $T_s = 1500^\circ C$ , na qual o estudo do perfil de EDS identificou como sendo uma fase rica em Sr com La, como ilustrado na fig. 38. Esta fase tem a forma de bastonetes e encontra-se localizada na fronteira de grão. Verifica-se a esta temperatura a saída do Sr e do La da rede de manganite. O crescimento de grão, tal como observado para a densificação, parece ser maior com o aumento da concentração de  $x$ , como podemos observar a  $1500^\circ C$  quando comparamos o tamanho médio das amostras para valores aproximados de densidade relativa.

### 3.3.2. Caracterização eléctrica e magnética de amostras de $La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_3$ sinterizadas a diferentes temperaturas

Com intuito de relacionar as características microestruturais, nomeadamente o tamanho de grão e as fases cristalinas presentes com as propriedades eléctricas e magnéticas, fizeram-se estudos magnéticos e magnetoresistivos para amostras da composição  $x=0.2$  sinterizadas a temperaturas de  $1400^\circ C$ ,  $1430^\circ C$  e  $1500^\circ C$ . As características estruturais e microestruturais das amostras, já atrás analisadas, estão sumariadas na tabela 17.

**Tabela 17** – Características estruturais e microestruturais de amostras  $LSMO_{0.2}$ .

| <b>Ts<br/>Patamar de 5h</b> | <b>Fase cristalina<br/>principal</b> | <b>2<sup>as</sup> fases</b>         | <b><math>\rho</math> final<br/>(%)</b> | <b>G<br/>(<math>\mu m</math>)</b> |
|-----------------------------|--------------------------------------|-------------------------------------|--|-----------------------------------|
| 1400°C                      | $La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_3$              | $Mn_3O_4$                           | 97                                     | 15.9                              |
| 1430°C                      | $La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_3$              | $Mn_3O_4$                           | 97                                     | 18.8                              |
| 1500°C                      | $La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_3$              | $Mn_3O_4$ + fase<br>rica em La e Sr | 97                                     | 29.2                              |

Como se pode constatar na tabela 17, a 1400 e 1430°C as amostras apresentam o mesmo tipo de fases cristalinas com uma 2ª fase detectável por DRX de  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  e, a 1500°C, aparece mais uma 2ª fase não detectável por DRX, mas identificada por SEM/EDS.

A fase  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  apresenta-se como uma fase ferrimagnética para  $T < T_c$  e antiferromagnética  $T > T_c$ , onde  $T_c = 41.9\text{K}$  [44]. Esta 2ª fase parece aumentar com o aumento da temperatura, fig. 37, pois com o sucessivo aumento da temperatura, ocorre libertação de oxigénio, promovendo a redução dos iões de Mn e formando a fase  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ . Esta libertação de oxigénio foi detectada na análise ATD/TG, fig 24.

Em termos de microestruturas as amostras apresentam o mesmo valor de densidade final, ~97% da teórica com alguma porosidade residual. O tamanho de grão aumenta de 15.9  $\mu\text{m}$  a 1400°C para 29.2  $\mu\text{m}$  a 1500°C.

#### 3.3.2.1 Caracterização magnética

A fig. 39 mostra a evolução da magnetização por massa (M) com a temperatura, para as amostras LSMO às Ts de 1400°C e 1500°C.

A magnetização foi medida em condições de zero-field cooling (ZFC) e de field cooling (FC), utilizando um campo magnético de intensidade 20 Oe.

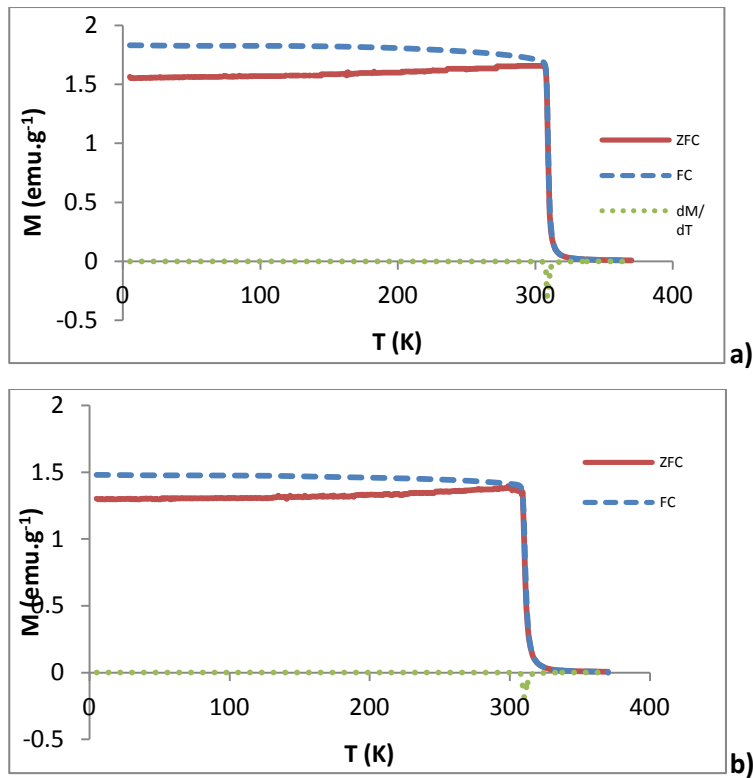
Estas curvas de M apresentam um comportamento típico de materiais ferromagnéticos, uma vez que apresenta um valor de M positivo e, quando atinge a temperatura de Curie, cai abruptamente. Este facto deve-se ao material entrar no regime paramagnético, com magnetização fraca e onde os momentos magnéticos se desalinham, resultante dos spins desemparelhados nas camadas mais externas dos átomos. Verifica-se, em ambos os casos, que a magnetização em FC é maior pois, quando o campo de 20 Oe é aplicado à temperatura de 5K, os spins tendem a alinhar-se na direcção do campo.

Observa-se um valor de M em FC inferior para a amostra sinterizada a 1500°C ( ~1.5 emu/g<sup>-1</sup> a 0K) comparativamente à amostras com Ts de 1400°C ( ~1.8 emu/g<sup>-1</sup> a 0K).

A temperatura de transição paramagnética-ferromagnética, isto é a temperatura de Curie ( $T_c$ ), foi obtida para as amostras LSMO sinterizadas a 1400°C e 1500°C, (correspondente ao valor do pico dada pela derivada da curva M,  $dM/dT$  [45]), tendo-se obtido as temperaturas de 310K e 309K, respectivamente, na tabela 18 muito perto do valor obtido por A. Urushibara [25],  $T_c = 309\text{K}$ , para a mesma composição, tabela 1.

Verifica-se, assim, uma ligeira diminuição da  $T_c$  para a maior temperatura de sinterização, isto é para o material com maior valor de  $G$ .

Os estudos de efeito do tamanho de grão em  $T_c$  reportados na bibliografia para cerâmicos nanométricos mostram também que o valor de  $T_c$  é pouco afectado pelo tamanho de grão e talvez por isso o efeito é controverso, isto é, tanto diminui com o aumento de  $G$  [46] como podem aumentar com  $G$  [36] e [39]. No caso deste trabalho os valores de  $G$  estão numa gama micrométrica e as variações de  $G$  podem não provocar variação sensível de  $T_c$ . Por outro lado a 2ª fase intergranular  $Mn_3O_4$ , que está presente a  $1500^\circ C$ , é antiferromagnética para  $T > T_c$ , ( $T_c = 41.9 K$ ), o que poderá levar a uma variação na  $T_c$ .



**Figura 39** – Evolução da magnetização por massa da composição LSMO com  $x=0.2$ , a)  $T_s=1400^\circ C$  e b)  $T_s=1500^\circ C$ , medida em condições de zero-field cooling (ZFC) e de field cooling (FC), sob acção de um campo magnético de intensidade de 20 Oe.

Na fig. 40 estão representadas as curvas do inverso da susceptibilidade por massa, onde se verificou um comportamento muito próximo ao previsto pela lei de *Curie-Weiss* acima da  $T_c$ . Por isso, aplicou-se a lei de *Curie-Weiss*:



$$= \frac{C}{T - \theta}$$

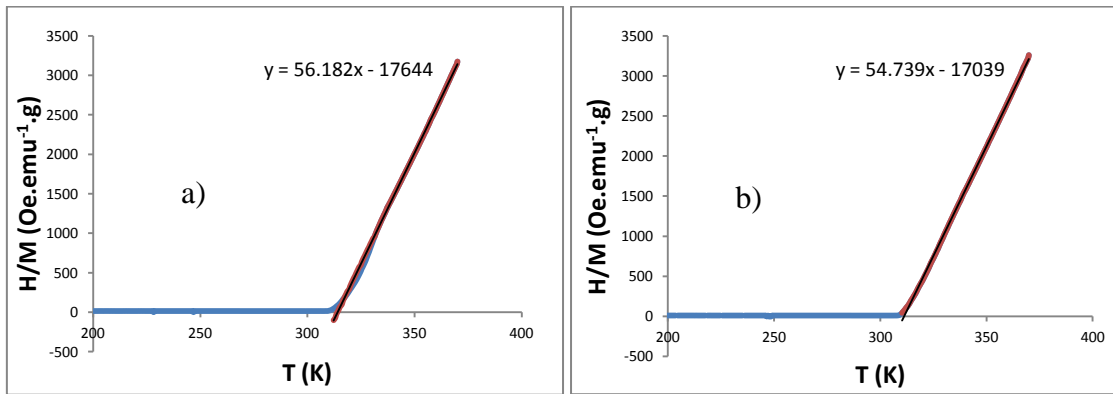
Sendo  $\chi$  a susceptibilidade magnética ( $\chi = \frac{M}{H}$ ), T a temperatura,  $\theta$  é a temperatura de *Curie-Weiss*, e C a constante de Curie.

Uma maneira mais prática de obter a temperatura de Curie-Weiss é representar  $1/\chi$ , isto é,  $H/M$ , em função da temperatura, T.

A partir da equação da recta e da intersecção da mesma com o eixo das abcissas, podemos chegar a temperatura de *Curie-Weiss*  $\theta$ , bem como aos valores da constante de Curie, C, tabela 18.

**Tabela 18:** Valores da temperatura de *Curie*  $T_c$ , temperatura de *Curie-Weiss*  $\theta$ , constante de Curie, C das amostras LSMO<sub>0.2</sub> sinterizadas a 1400 e 1500°C.

| $T_s$ - LSMO <sub>0.2</sub> | C     | $\theta$ (K) | $T_c$ (K) |
|-----------------------------|-------|--------------|-----------|
| 1400°C                      | 54,74 | 314          | 310       |
| 1500°C                      | 56,18 | 311          | 309       |



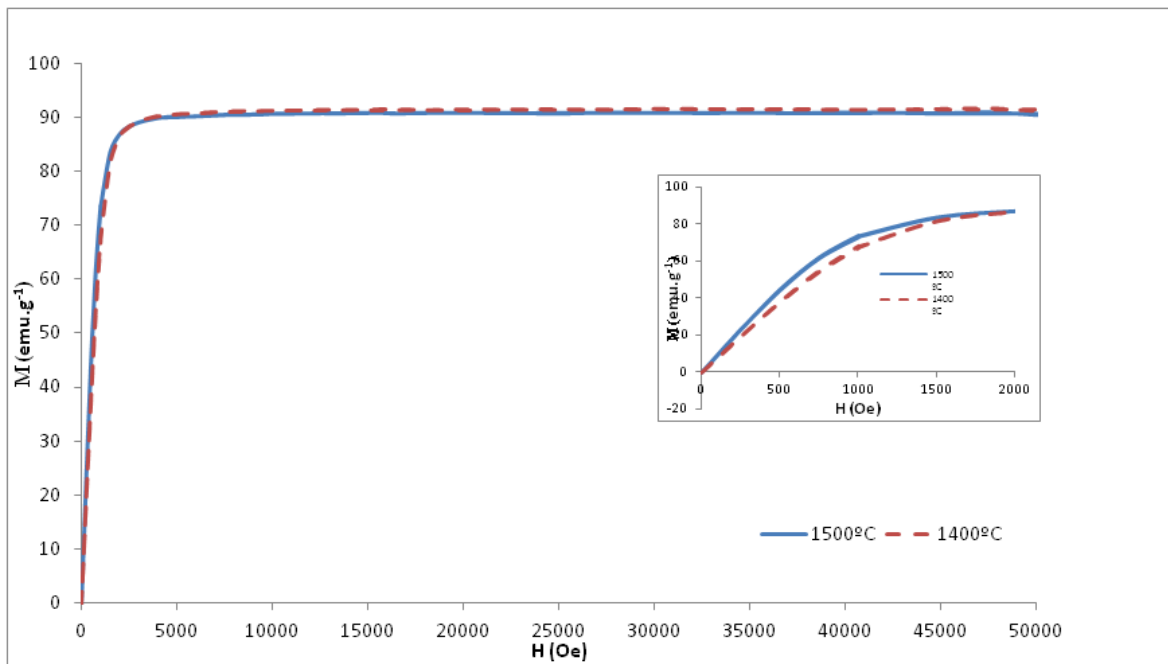
**Figura 40** – Inverso da susceptibilidade por massa da composição LSMO<sub>0.2</sub>, a)  $T_s=1400^\circ\text{C}$  e b)  $T_s=1500^\circ\text{C}$

A magnetização em função do campo aplicado está representada na fig. 41 para as duas amostras sinterizadas a 1400°C e 1500°C. Pode observar-se que a magnetização de saturação ( $M_s$ ) para as amostras de LSMO<sub>0.2</sub> sinterizadas a  $T_s$  diferentes saturou de forma semelhante, atingindo uma  $M_s$  de  $\sim 90\text{emu.g}^{-1}$  até 50 kOe.

A magnetização de saturação é alcançada quando é aplicado um campo magnético externo de  $\sim 4\text{kOe}$ , fazendo com que a magnetização do material esteja quase saturada, ou seja, o material já se encontra totalmente magnetizado. Isto significa que todos os domínios magnéticos se encontram alinhados na mesma direcção.

No entanto, para o campo aplicado de  $2\text{kOe}$ , verifica-se um ligeiro aumento de capacidade de magnetização por parte da amostra sinterizada a  $1500^\circ\text{C}$ . Pelo trabalho de A. Dutta *et al.* [46], é afirmado que quanto mais fronteiras de grão maior são as quebras de ligações à superfície, levando a uma diminuição do valor da magnetização. Assim, o aumento de magnetização pode estar associado ao efeito do maior tamanho de grão, na amostra sinterizada a maior temperatura, uma vez que existem menos fronteiras de grão e, por isso, uma melhor troca entre os domínios magnéticos.

Este valor de magnetização de saturação está próximo do valor obtido por G. Jeffrey *et al* [28], para uma amostra policristalina de  $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ .



**Figura 41** – Evolução da magnetização com o campo magnético aplicado em amostras sinterizadas a  $1400$  e  $1500^\circ\text{C}$ .

### 3.3.2.1 Caracterização eléctrica

Na fig. 42, 43 e 44 encontram-se ilustradas as curvas de resistividade eléctrica ( $\rho$ ) em função da temperatura num campo magnético nulo ( $\rho=H(0)$ ) e num campo magnético de 1T ( $\rho=H(1)$ ), para as amostras de composição LSMO com  $x=0.2$  com  $T_s = 1400^\circ\text{C}$ ,  $1430^\circ\text{C}$  e  $1500^\circ\text{C}$ . Está também representada a magnetoresistência  $|MR|$  (%), calculada conforme a eq. 1.

A queda da resistividade abaixo da  $T_c$  é característica para um condutor metálico, uma vez que a mobilidade dos electrões aumenta com a diminuição da dispersão de transporte pela flutuação térmica dos spins. Esta descida da temperatura favorece a mobilidade dos portadores aumentando a probabilidade dum electrão percorrer o ião mais próximo, favorecendo por isso por efeito de interacção de  $DT \text{ Mn}^{3+} \cdots \text{O}^{2-} \cdots \text{Mn}^{4+}$ .

Para a curva  $\rho=H(0)$ , a resistividade da amostra com  $T_s = 1400^\circ\text{C}$ , aumenta inicialmente com a temperatura apresentando uma bossa nos  $\sim 320^\circ\text{C}$  com um valor máximo  $\rho_{\text{máx}}=0.049 \Omega \text{ cm}$ .

As amostras com  $T_s = 1430^\circ\text{C}$  e  $1500^\circ\text{C}$  apresentam curvas  $\rho=H(0)$  semelhante, no entanto o valor da resistividade atinge valores de  $\rho_{\text{máx}}=0.070 \Omega \text{ cm}$  e  $\rho_{\text{máx}}=0.143 \Omega \text{ cm}$ , respectivamente.

Para temperaturas superiores a  $T_c$ , o efeito térmico destrói os acoplamentos ferromagnéticos, verificando-se um decréscimo ligeiro da resistividade com a temperatura, devido ao regime paramagnético isolador.

Quando aplicado um campo magnético de 1T na amostra, a curva de resistividade apresenta uma curva semelhante à curva com campo nulo, no entanto, a resistividade máxima diminui para qualquer um dos gráficos. Este facto deve-se ao efeito do campo magnético que tende em alinhar os spins locais e reduzir a dispersão dos spins dos electrões de condução. Este campo aplicado permite reduzir a resistividade das amostras, levando assim ao aparecimento de uma magnetoresistência negativa.

Na tabela 19 estão representados os valores de  $\rho_{\text{máx}}$  e da  $T_{\text{MI}}$ , correspondente à temperatura para a resistividade máxima e  $MR_{\text{máx}}$  para cada uma das amostras.

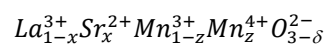
**Tabela 19** – Valores de  $\rho_{\text{máx}}$ ,  $T_c$ ,  $T_{\text{MI}}$  e MR das amostras da composição  $x=0.2$

| <b>Ts (°C)</b> | <b>G (μm)</b> | <b><math>\rho_{\text{máx}}</math> (Ω.cm)</b> | <b>Tc (K)</b> | <b><math>T_{\text{MI}}</math> (K) <math>\rho_{\text{máx}}</math>,<br/>H=0</b> | <b>MR (%)<br/>a T=Tc</b> |
|----------------|---------------|--|---------------|---|--------------------------|
| 1400           | 15.9          | 0.049  | 310           | 325   | -17%                     |
| 1430           | 18.8          | 0.070  | -             | 328   | -31%                     |
| 1500           | 29.2          | 0.143  | 309           | 326   | -38%                     |

Pela tabela 19 podemos verificar que existe um aumento de resistividade no sistema com o aumento da Ts das amostras. Estes valores de resistividades apresentam uma ordem de grandeza superior a alguns valores encontrados na bibliografia [28, 29].

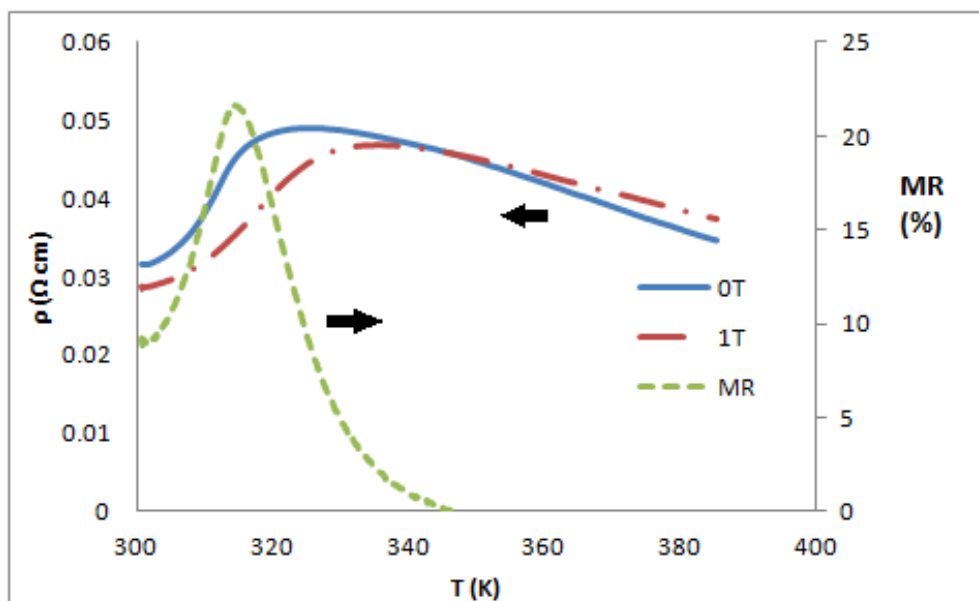
O aumento da resistividade com o aumento da temperatura de sinterização não seria de esperar tendo só em conta o aumento do tamanho de grão. De acordo com os outros estudos bibliográficos [46,47] a troca de transportadores é dificultada pela fronteira de grão e logo diminui como o aumento do tamanho de grão.

Por outro lado, a presença de 2<sup>as</sup> fases na rede influencia o comportamento eléctrico, funcionando como barreiras isoladores. Tais barreiras podem ser associadas à presença da haussmanite (Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) e da fase rica em La e Sr. Para além disso, a formação do Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> provem, como vimos, da libertação do oxigénio e consequente redução do Mn. Se pensarmos na condução das amostras como sendo a transferência de electrões, de um ião de Mn para o outro Mn adjacente com a participação do oxigénio localizado entre eles (Mn<sup>3+</sup> -- O<sup>2-</sup> -- Mn<sup>4+</sup>), pelo processo de dupla troca, percebe-se que a criação de lacunas de oxigénio irá aumentar a resistividade. Tendo em conta os estados dos átomos do sistema LSMO



verifica-se que uma modificação na estequiometria do oxigénio de valor  $\delta$ , provoca um efeito na concentração de iões Mn<sup>4+</sup>, de modo a satisfazer a condição de neutralidade.

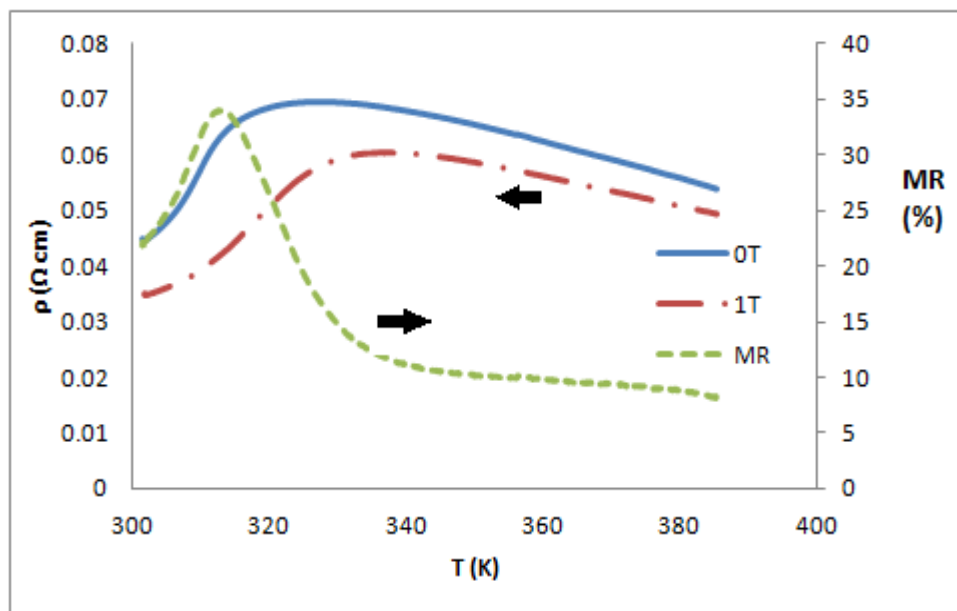
Quando aplicado um campo de 1T verifica-se que ocorre, para todas as amostras, uma diminuição na resistividade, dando-se origem à uma magnetoresistência (MR) negativa.



**Figura 42** – Evolução da resistividade com a temperatura para a composição LSMO com  $x=0.2$  e  $T_s$  de  $1400^\circ\text{C}$

**Esquerda:** com campo nulo e com um campo aplicado de 1T

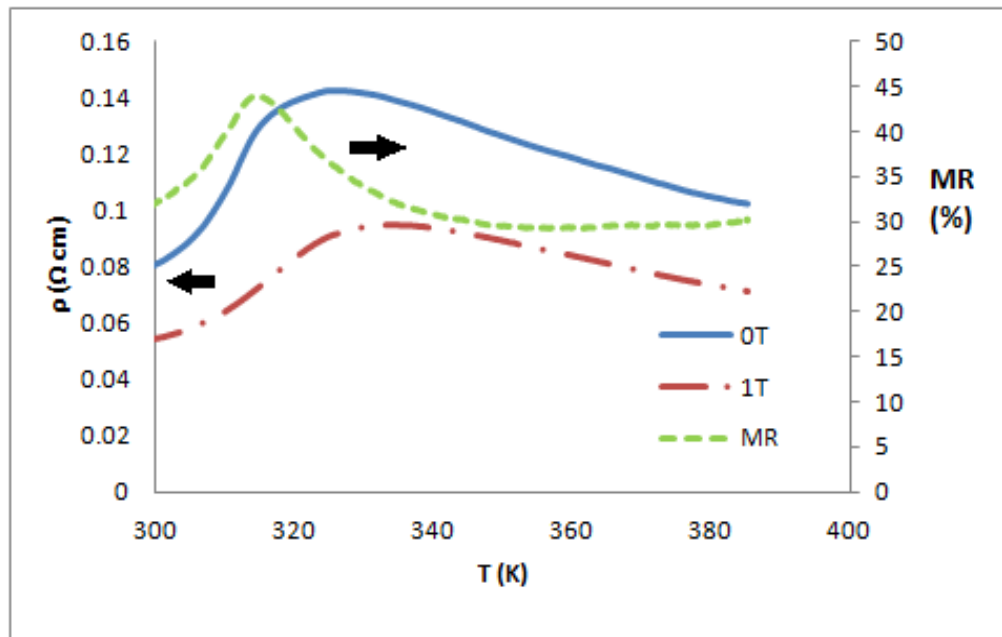
**Direita:** magnetoresistência a 1 T



**Figura 43** – Evolução da resistividade com a temperatura para a composição LSMO com  $x=0.2$  e  $T_s$  de  $1430^\circ\text{C}$ .

**Esquerda:** com campo nulo e com um campo aplicado de 1T

**Direita:** magnetoresistência a 1 T



**Figura 44** – Evolução da resistividade com a temperatura para a composição LSMO com  $x=0.2$  e  $T_s$  de  $1500^{\circ}\text{C}$ .

**Esquerda:** com campo nulo e com um campo aplicado de 1T

**Direita:** magnetoresistência a 1 T

A MR é influenciada pela microestrutura, uma vez que para as amostras sinterizadas a  $1400$ ,  $1430$  e  $1500^{\circ}\text{C}$ , estão associadas a valores diferentes  $MR_{\text{Máx}}$  à temperatura de Curie, com  $MR_{\text{máx}} = 17\%$  e  $MR_{\text{máx}} = 31\%$  e  $MR_{\text{máx}} = 38\%$ , respectivamente.

Podemos considerar, por estes resultados, que a MR é uma propriedade magnetoresistiva dos cerâmicos de LSMO e possui uma contribuição intrínseca, causada pela interacção dos momentos magnéticos dentro do grão, e extrínseca, associada à interacção dos momentos magnéticos, entre grãos, por um efeito de túnel, como descrito pelos trabalhos de Sujoy Roy *et al* e Ning Zhang *et al*.

A contribuição extrínseca está relacionada com a presença das  $2^{\text{as}}$  fases, pois estas encontram-se nas fronteiras de grão. No entanto, não se prevê existir grande influência destas segundas fases na magnetoresistência, pois quando se aplica o campo magnético, a resistividade diminui como esperado. Este facto deve-se à reduzida quantidade de  $2^{\text{as}}$  fases, que não ser superior a  $2\%$ , devido ao pico muito reduzido apresentados nos espectros de DRX.

Por outro lado, a contribuição intrínseca pode explicar o aumento desta MR para as amostras sinterizadas a maiores temperaturas, isto é, para maiores tamanhos de grão.

Ao pensar no grão como um domínio magnético, à medida que o tamanho de grão diminui, os domínios vão ficando mais pequenos, transformando-se num regime de multidomínios separados pelas fronteiras de grão. Assim, quanto maior for o número de fronteiras de grão, ou seja de barreiras entre os grãos ferromagnéticos, maior será a influência no efeito de túnel dos momentos magnéticos.

Apesar das diferenças a nível estrutural das amostras sinterizadas a diferentes temperaturas, o máximo da resistividade coincide para as mesmas temperaturas ( $T_{MI}$ ). Com o aumento da temperatura passámos de um estado mais ordenado para um menos ordenado. Fora do intervalo ferromagnético as resistividades são altas e activadas termicamente. Para temperaturas acima de  $T_c$ , os efeitos térmicos começam a fazer-se sentir de uma maneira mais evidente destruindo os acoplamentos ferromagnéticos, desordenando os domínios magnéticos fazendo com que estes deixem de “cooperar” e aumentando deste modo a resistividade.





## IV - Conclusão

Prepararam-se cerâmicos de  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  (LSMO), com diversos teores de Sr,  $x=0.2, 0.3, 0.4$  e  $0.5$ , para estudar o efeito de concentração de Sr nas várias etapas do processamento cerâmico e nas características estruturais e microestruturais destes materiais. A segunda parte desta investigação centrou-se no efeito da temperatura de sinterização nas propriedades magnéticas, eléctricas e magnetoresistivas da composição LSMO com  $x=0.2$ , para relacionar estas propriedades com as características estruturais e microestruturais obtidas a temperaturas entre  $1400^\circ\text{C}$  e  $1500^\circ\text{C}$ .

Os estudos efectuados permitiram obter cerâmicos de LSMO na região ferromagnética com elevadas densificações entre 92%-97%. A composição que apresentou maiores valores de densificação foi a de menor concentração de Sr, com  $x=0.2$ .

Foi possível identificar que a estrutura da fase perovésquítica nas composições LSMO com  $x=0.2, 0.3$  e  $0.4$  é romboédrica e pertence ao grupo espacial R-3c, e a composição com  $x=0.5$  apresenta uma estrutura tetragonal com grupo espacial I4/mcm. Verificou-se também que os parâmetros cristalográficos decrescem gradualmente com o aumento do teor de  $\text{Sr}^{2+}$  na fase romboédrica, implicando uma ligeira diminuição do volume da célula unitária da manganite. Este volume diminui apesar do aumento do raio iónico dos átomos na posição A, isto é, com a substituição dos átomos de La por Sr, o que foi atribuído à distorção da rede romboédrica. A diminuição do parâmetro “c” é muito acentuada na transição da fase romboédrica para a tetragonal com uma consequente redução brusca do volume da célula. Foi também possível identificar em algumas composições vestígios de uma segunda fase de haussmanite,  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ .

De modo a ter mais informação sobre os modos de dispersão Raman da parte ferromagnética do sistema LSMO em policristais, procedeu-se à espectroscopia de Raman, verificando-se que as estruturas, romboédrica e tetragonal, não apresentam espectros com modos definidos. Para todas as composições, os espectros Raman apresentam o mesmo comportamento, verificando-se um ligeiro aumento de intensidade entre  $400$  e  $600\text{ cm}^{-1}$ , associado ao pico de um modo  $E_g$  a  $\sim 468\text{ cm}^{-1}$ , e correspondente a uma fraca flexão dos octaedros  $\text{MnO}_6$ .

Para obter informações sobre as microestruturas neste sistema, procedeu-se a observação de imagens de SEM para cada composição com diferentes temperaturas de sinterização. Foi possível verificar uma diminuição de tamanho de grão com o aumento de concentração

de Sr, bem como o aumento do tamanho de grão com a temperatura de sinterização. Foi observado em SEM a presença de segundas fases em todas as composições, com excepção das amostras com maior teor de Sr,  $x=0.5$ . A fase de  $Mn_3O_4$  está presente nas composições com  $x=0.2, 0.3$  e  $0.4$  para qualquer temperatura de sinterização e outra fase rica em Sr e La aparece na amostra com  $x=0.2$ , sinterizada à temperatura mais elevada de  $1500^{\circ}C$ . A fase de  $Mn_3O_4$  resulta da não estequiometria da manganite, devido à deficiência de oxigénio e que aconteceu já no processo de calcinação. A fase rica em Sr e La encontra-se na forma de bastonetes localizados na fronteira de grão e implicam a saída do Sr e do La da rede da manganite à temperatura mais elevada, de  $1500^{\circ}C$ .

O efeito das variações do tipo e da eventual percentagem de segundas fases cristalinas e do tamanho de grão nas propriedades magnéticas e eléctricas foi investigado para cerâmicos com  $x=0.2$ , sinterizados a diferentes temperaturas,  $T_s=1400-1500^{\circ}C$ . Para além das 2<sup>as</sup> fases atrás descritas, a hausmanite e a fase rica em Sr e La na amostra sinterizada a  $1500^{\circ}C$ , as amostras apresentam um tamanho de grão já na dezena do micron,  $G=15.9, 18.8$  e  $29.2 \mu m$ , respectivamente para  $T_s=1400, 1430$  e  $1500^{\circ}C$ . Verificou-se que a temperatura de Curie diminuiu ligeiramente com o aumento da temperatura de sinterização facto que poderá resultar da presença das 2<sup>as</sup> fases cuja  $T_c$  é menor que a  $T_c$  da fase perovesquítica.

Observou-se também uma magnetização por massa inferior para a amostra sinterizada a  $1500^{\circ}C$  ( $\sim 1,5 \text{ emu/g}^{-1}$ ) contrariamente à amostra com  $T_s=1400^{\circ}C$  ( $\sim 1,8 \text{ emu/g}^{-1}$ ).

Estes resultados são contrários aos normalmente observados pelo efeito do maior tamanho de grão das amostras sinterizadas a temperaturas mais elevadas e podem ser consequência do aparecimento dos bastonetes ricos em Sr e La na microestrutura, levando a uma menor interacção entre os domínios magnéticos, bem como à presença da 2<sup>a</sup> fase de hausmanite que poderá diminuir o efeito de interacção de dupla troca.

Observou-se um aumento de resistividade com o aumento da temperatura de sinterização das amostras, que não era previsto tendo em conta o aumento de tamanho de grão. A libertação do oxigénio, e consequente redução do Mn, no processo térmico das amostras leva à formação do  $Mn_3O_4$ , dificultando a interacção de dupla troca e afectando assim as propriedades eléctricas das amostras.

A aplicação de um campo eléctrico implicou uma diminuição da resistividade eléctrica originando o aparecimento de uma magnetoresistência (MR) negativa nas amostras. A MR variou de forma significativa com a temperatura de sinterização das amostras, isto é para

$T_s=1400\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $1430\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $1500^{\circ}\text{C}$ , estão associados valores de  $MR=17\%$ ,  $31\%$  e  $38\%$ , respectivamente.

A MR das amostras foi caracterizada como uma propriedade que possui uma componente intrínseca e outra extrínseca na troca dos momentos magnéticos, associadas ao tamanho de grão e à presença de 2<sup>as</sup> fases, respectivamente. O facto da MR aumentar para as amostras com maior temperaturas de sinterização, foi interpretado como predomínio da componente intrínseca do material, isto é, do tamanho de grão.



## V - Futuros trabalhos

O material  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ , nas suas diferentes concentrações, apresenta comportamentos físicos muito importantes, onde a sua principal propriedade, a magnetoresistência, tem vindo a ser fortemente estudada.

Apesar das intensas investigações em torno das propriedades eléctricas e magnéticas, verifica-se que as condições de processamento destes materiais encontram-se pouco estudadas. Como se verificou, a temperatura de sinterização é uma etapa que desempenha um papel fundamental durante o processo de obtenção de cerâmicos, levando a modificações na estrutura do material. Este efeito terá, por consequência, um efeito nas propriedades dos filmes obtidos a partir destes cerâmicos.

Com intuito de estudar estes efeitos vários trabalhos ficam por investigar, tal como:

- Comparação entre cerâmicos, com diferentes tamanhos de grão, e filmes, com intuito de perceber o efeito do tamanho de grão dos cerâmicos nas propriedades do filme.
- Encontrar as condições favoráveis de sinterização, ou seja livre de 2<sup>as</sup> fases e altamente densificadas, para cada composição de x, modificando condições de processamento tais como: tempo de sinterização, temperatura máxima e sucessivo patamar, velocidade de aquecimento, atmosfera do forno, etc.



## VI - Referências Bibliográficas

- [1] - Y.B. Xu, Spintronics and spintronic materials overview, *Solid State and Materials Science* 10, 81–82, (2006)
- [2] - <http://www.comciencia.br/reportagens/nanotecnologia/nano14.htm> visitado em 13-12-(2010)
- [3] – Joël Cibert , Jean-François Bobo , Ulrike Lüders, Development of new materials for spintronics, *C. R. Physique* 6 , 977–996, (2005)
- [4] -A. M. Haghiri-Gosnet, T. Arnal, R. Soulimane, M. Koubaa, J. P. Renard, Spintronics: perspectives for the half-metallic oxides, *phys. stat. sol. (a)* 201, No. 7, 1392–1397 (2004)
- [5] - Elbio Dagotto, Takashi Hotta, Adriana Moreo, Colossal Magnetoresistant Materials: The Key role of Phase Separation, *Physics Reports-review Section of Physics Letter*, 344 n°1-3 , 1-153 , (2001)
- [6] – CNR. Rao, Rajjapan Mahesh, Giant Magnetoresistance, charge ordering and other novel properties of perovskite manganates, *J.Phys Chem Solids* 59-4 (1998) 487-502
- [7] - CNR Rao, Rajappan Mahesh, Giant magnetoresistance in manganese oxides, *Solid State & Materials Science* 1997, 2:32-39
- [8] – N. , Alivov, Ya. and Morkoç, Oxides, Oxides, and More Oxides: High- $\kappa$  Oxides, Ferroelectrics, Ferromagnetics, and Multiferroics, *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 34: 3, (2009) 89 — 179
- [9] - M. Gajek et al M. Bibes, F. Wyczisk, M. Varela, J. Fontcuberta, and A. Barthélémy, Growth and magnetic properties of multiferroic  $\text{La}_x\text{Bi}_{1-x}\text{MnO}_3$  thin films, *Physical Review B*, 75-174417, (2007)
- [10] - M. Bowen et al. M. Bowen, M. Bibes, A. A. Barthélémy, J.-P. Contour, A. Anane, Y. Lemaître, and A. Fert, Nearly total spin polarization in  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  from tunneling experiments, *Applied Physics Letters*, 82-2, (2003)
- [11] – K. Dörr, Ferromagnetic manganites: spin-polarized conduction versus competing interactions, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 39 (2006) R125–R150
- [12] - G. H. Jonker and J. H. Van Santen: *Physica* **16** (1950) 337
- [13] - J.M Coey, M. Viret, S. vom Molnar, Mixed valence Manganites, *Advances in Physics* , 48- 2, (1999)167-293

- [14] C. Zener, Interaction between the d-shells in transition metals. II. Ferromagnetic compounds of Manganese with perovskite structure, *Physical Review*, 82-3 (1951) 403
- [15] – Milko N. Iliev, Raman phonons and Raman Jahn–Teller bands in perovskite-like manganites, *J. Raman Spectrosc.* 32 (2001) 805–811
- [16] – A.F. M. Santos et al. Epitaxial growth and properties of metastable BiMnO<sub>3</sub> thin films, *Applied Physics Letters*, 84-1(2004)
- [17] – Fábio Figueiras, dissertação de Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade de Aveiro, 2004, Composição, estrutura e propriedades de manganites cerâmicas: Efeito da substituição de Lantânio por Cálcio e lacunas
- [18] - Imagens retiradas do site: <http://mpsd-cmd.cfel.de/research-scie-optman.html> visitado no dia 07-04-2011
- [19] – Tese de doutoramento: Kumaresavanji Malaivelusamy, Estudo do sistema manganita bi-camada La<sub>2-2x</sub>Sr<sub>1+2x</sub>Mn<sub>2-y</sub>RuyO<sub>7</sub> (x = 0,34; 0,38 e y = 0,0; 0,04; 0,08;0,15) sob pressão e em baixas temperaturas, Rio de Janeiro 2010
- [20] – P. Atkins, J. De Paula, *Physical Chemistry*, Oxford University Press 1990, 8<sup>th</sup> Edition, p.487-488, 2006
- [21] Kumaresavanji Malaivelusamy, Estudo do sistema manganita bi-camada La<sub>2-2x</sub>Sr<sub>1+2x</sub>Mn<sub>2-y</sub>RuyO<sub>7</sub> (x = 0,34; 0,38 e y = 0,0; 0,04; 0,08; 0,15) sob pressão e em baixas temperaturas, Tese de Doutorado, Rio de Janeiro, Agosto de 2010
- [22] – F. Chen et al, Synthesis and characterization of La<sub>0.825</sub>Sr<sub>0.175</sub>MnO<sub>3</sub> nanowires, *J. Phys.: Condens. Matter* 17 (2005)
- [23] - H.A. Jahn and E. Teller, *Proc. Roy. Soc., London* A161 (1937) 220.
- [24] - Magnetic and structural transitions in La<sub>12x</sub>Sr<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub>: T –x phase diagram
- [25] –A.Urushiba, Y. Moritomo, T. Arima, A. Asamitsu, G. Kido, Y. Tomioka, Insulator-metal transition and giant magnetoresistance in La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub>, *Phy. Rev. B* 51-20 (1995)
- [26] - The effects of Jahn–Teller distortion changes on transport properties in LaMn<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>O<sub>3</sub>
- [27] – T. Tokura, A.Urushibar, Y. Moritomo, T. Arima, A. Asamitsu, G. Kido, Y. Tomioka, Giant magnetotransport and magnetostructural phenomena in holedoped manganese oxides, *Materials Science and Engineering B*31 (1995) 187-191

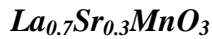


- [28] – G. Geoffrey, Ron Hiskes, Steve Di Carolis, M. R. Beasley, T. H. Geballe, Intrinsic electrical transport and magnetic properties of  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$  and  $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$  MOCVD thin films and bulk material, *Physical Review*, 53-21 (1996)
- [29] - H. Y. Hwang, S-W. Cheong, N. P. Ong, and B. Batlogg, Spin-Polarized Intergrain Tunneling in  $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ , *Physical Review Letters*, (1996), 77- 10
- [30] - Dhahri, E. , Guidara, K. , Cheikhrouhou, A. , Joubert, J. C. and Pierre, Giant magnetoresistance at room temperature achieved in the ferromagnetic phase of powder  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ , *Phase Transitions* 66:1, (1998) 99 — 107
- [31] - J. Hemberger, A. Krimmel, T. Kurz, H.-A. Krug von Nidda, V. Yu. Ivanov, A.A. Mukhin, A.M. Balbashov, A. Loidl, Structural, magnetic, and electrical properties of single-crystalline  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  ( $0.4 < x < 0.85$ ), *Phys. Rev. B*, **66**, 094410 (2002).
- [32] - W.L. Sin, K.H. Wong and P. Li, Surfactant Effect on Synthesis of Nanocrystalline  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  by Hydrothermal Method, *Acta Physica Polonica* 111 (2007) N°1
- [33] - U.N. Gupta, Synthesis of LSMO at low temperature by novel hydroxide precursor technique, *Materials Letters* 62 (2008) 527–529
- [34] - S. W. Ng, K. P. Lim, S. A. Halim, S. K. Chen and J. K. Wong, Magnetoresistive and magnetic properties of  $\text{La}_{0.67}\text{A}_{0.33}\text{MnO}_3$  (A= Ba, Ca, and Sr) prepared by co-precipitation method, *Solid State Science and Technology*, 17- 2, 82-88, (2009)
- [35] – A. Dutta, N. Gayathri, and R. Ranganathan , Effect of particle size on the magnetic and transport properties of  $\text{La}_{0.875}\text{Sr}_{0.125}\text{MnO}_3$  *Physical Review B* 68, 054432 - 2003
- [36] - R. D. Sánchez, J. Rivas, C. Vázquez- Vázquez, A. López-Quintela, M. T. Causa, M. Tovar, S. Oseroff, *Appl. Phys. Lett.* **68** (1996) 134
- [37] - Sujoy Roy, Igor Dubenko, Dossah D. Edoorh, and Naushad Ali, Size induced variations in structural and magnetic properties of double exchange  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ - $\delta$  nano-ferromagnet, *Journal of Applied Physics*, (2004), 96-2,
- [38] - L. E. Hueso, J. Rivas, F. Rivadulla, M. A. López-Quintela, Tuning of colossal magnetoresistance via grain size change in  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ , *J. Appl. Phys.* **86** (1999 ) 3881
- [39] – N. Zhang, W. Ding, W. Zhong, W. Yang, Y. Du, *J. Phys.:Condens. Matter* **9** (1997) 4281

- [40] - Tese de doutoramento: Arlei Borba Antunes, Transporte eletrônico em manganites substituídas, Universidade Federal do Rio Grande do Sul – Instituto de Física, Porto Alegre – 2005
- [41] - F. Figueiras, J.P. Araújo, V.S. Amaral, P.B. Tavares, J.B. Sousa, J.M. Vieira Structural and magnetic study of self- doped  $\text{La}_{1-x-y}\text{Ca}_x\text{O}_y\text{MnO}_3$  F. Figueirasa, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 272–276 (2004) 1753–1755
- [42] – J. Spoooren, R. I. Walton and Franck Millange, A study of the manganites  $\text{La}_{0.5}\text{M}_{0.5}\text{MnO}_3$  (M = Ca, Sr, Ba) prepared by hydrothermal synthesis, J. Mater. Chem., 2005, 15, 1542-1551
- [43] – Tese de mestrado: John Augusto Játiva Herrera, Estudio de transporte eléctrico y magnético de LSMO  $x=0.5$  dopada com  $\text{Al}_2\text{O}_3$  para 10, 20 e 30 % em peso, Universidad Nacional de Colombia, Manizales, 2008
- [44] - T.I. Arbutovaa, Short-range magnetic order in nanoceramic and bulk  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  irradiated electrons, Proceedings of the Third Moscow International Symposium on Magnetism (2005)
- [45] - J. Yang, B. C. Zhao, R. L. Zhang, Y. Q. Ma, Z.G. Sheng, W. H. Song, Y. P. Sun, The effect of grain size on electrical transport and magnetic properties of  $\text{La}_{0.9}\text{Te}_{0.1}\text{MnO}_3$ , Solid State Commun 132-2 (2004) 83-87
- [46] – A. Dutta, N. Gayathri, and R. Ranganathan Effect of particle size on the magnetic and transport properties of  $\text{La}_{0.875}\text{Sr}_{0.125}\text{MnO}_3$  Physical Review B 68, 054432 2003
- [47] – A. M. Haghiri-Gosnet<sup>1</sup> and J. P. Renard CMR manganites: physics, thin films and devices J. Phys. D: Appl. Phys. 36 (2003) R127–R150

## Anexos

- Composição dos sistemas e cálculo das massas dos reagentes:



A reacção que ocorre para o sistema  $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$  é a seguinte:



Acertando-se a equação (Eq.1) tem-se,



$$M_{\text{La}_2\text{O}_3} \quad 325,80 \text{ g/mol}$$

$$M_{\text{SrCO}_3} \quad 147,63 \text{ g/mol}$$

$$M_{\text{MnO}_2} \quad 86,94 \text{ g/mol}$$

$$M_{\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3} \quad 226,46 \text{ g/mol}$$

### Para 20 g

$$n \text{ (numero de moles) de } \text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3 = 0,088 \text{ mol}$$

Pela Eq.1, temos que:

$$n \text{ MnO}_2 = 0,088$$

$$n \text{ La}_2\text{O}_3 = 0,031$$

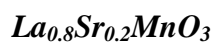
$$n \text{ SrCO}_3 = 0,026$$

levando a uma massa para cada reagente de :

$$m\text{La}_2\text{O}_3 = 10,07 \text{ g}$$

$$m\text{SrCO}_3 = 3,91 \text{ g}$$

$$m\text{MnO}_2 = 7,68 \text{ g}$$



A reacção que ocorre para o sistema La<sub>0,8</sub>Sr<sub>0,2</sub>MnO<sub>3</sub> é a seguinte:



Acertando-se a equação tem-se,



- Moagem:

***Para 20g***

|             |        |   |                         |
|-------------|--------|---|-------------------------|
| mpó         | 20 g   |   |                         |
| Vcuba       | 180 ml |   | Para um                 |
|             |        |   | volume                  |
| Vútil       | 90 ml  |   | de 20 ml:               |
| VBolas      | 45 ml  |   |                         |
| VBolas útil | 20ml   | → | Nº bolas grande - 20    |
|             |        |   | Nº bolas pequenas - 150 |

Volume etanol      22,5      → 25ml

## Resultados de densificação

Os resultados da sinterização das pastilhas  $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{MnO}_3$  a  $1400^\circ\text{C}$  estão indicados na tabela 1:

**Tabela 1** – Valores geométricos das pastilhas  $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{MnO}_3$  a  $1400^\circ\text{C}$

| [x] | $\rho$ relativa<br>(p.isostática) (%) | Massa (g) | Diâmetro (cm) | Espessura (cm) | $\rho$ relativa<br>(final) (%) |
|-----|---------------------------------------|-----------|---------------|----------------|--------------------------------|
| 0.2 | 54                                    | 0,820     | 0,78          | 0,28           | 93                             |
| 0.3 | 54                                    | 0,7863    | 0,78          | 0,28           | 91                             |
| 0.4 | 54                                    | 4,879     | 2             | 0,28           | 88                             |
| 0.5 | 53                                    | 0,7514    | 0,83          | 0,26           | 86                             |

Os resultados da sinterização das pastilhas  $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{MnO}_3$  a  $1430^\circ\text{C}$  estão indicados na tabela 2:

**Tabela 2** – Valores geométricos das pastilhas  $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{MnO}_3$  a  $1430^\circ\text{C}$

| [x] | $\rho$ relativa<br>(p.isostática) (%) | Massa (g) | Diâmetro (cm) | Espessura (cm) | $\rho$ relativa<br>(final) (%) |
|-----|---------------------------------------|-----------|---------------|----------------|--------------------------------|
| 0.2 | 55                                    | 0,8024    | 0,78          | 0,265          | 97                             |
| 0.3 | 54                                    | 0,775     | 0,79          | 0,27           | 91                             |
| 0.4 | 55                                    | 0,7727    | 0,785         | 0,265          | 93                             |
| 0.5 | 55                                    | 0,7727    | 0,785         | 0,265          | 93                             |

Os resultados da sinterização das pastilhas  $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{MnO}_3$  a  $1450^\circ\text{C}$  estão indicados na tabela 3:

**Tabela 3** – Valores geométricos das pastilhas  $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{MnO}_3$  a  $1450^\circ\text{C}$

| [x] | $\rho$ relativa<br>(p.isostática) (%) | Massa (g) | Diâmetro (cm) | Espessura (cm) | $\rho$ relativa<br>(final) (%) |
|-----|---------------------------------------|-----------|---------------|----------------|--------------------------------|
| 0.2 | 53                                    | 0,7694    | 0,78          | 0,27           | 97                             |
| 0.3 | 55                                    | 0,7648    | 0,8           | 0,26           | 91                             |
| 0.4 | 54                                    | 0,7712    | 0,785         | 0,26           | 94                             |
| 0.5 | 53                                    | 0,7694    | 0,78          | 0,27           | 96                             |

Os resultados da sinterização das pastilhas  $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{MnO}_3$  a  $1500^\circ\text{C}$  estão indicados na tabela 3:

**Tabela 3** – Valores geométricos das pastilhas  $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{MnO}_3$  a  $1500^\circ\text{C}$

| [x] | $\rho_{\text{relativa}}$<br>(p.isostática) (%) | Massa (g) | Diâmetro (cm) | Espessura (cm) | $\rho_{\text{relativa}}$<br>(final) (%) |
|-----|--|-----------|---------------|----------------|---|
| 0.2 | 56   | 0,7996    | 0,785         | 0,265          | 97                                      |
| 0.3 | 54   | 0,7822    | 0,79          | 0,265          | 92                                      |
| 0.4 | 55   | 0,7746    | 0,785         | 0,265          | 95                                      |
| 0.5 | 54   | 0,7794    | 0,78          | 0,27           | 97                                      |